

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΘΕΜΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

«Πειραματική προσομοίωση και υπολογιστική μελέτη της διεργασίας της κρυστάλλωσης του βιοβασιζόμενου πολυμερούς πολύ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT)».

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΦΡΟΔΙΤΗ ΣΑΡΛΗ (Α.Μ. 1444)

ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

Επιβλέπων: Γεώργιος Ζ. Παπαγεωργίου, Καθηγητής

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024

"Experimental simulation and computational study of the crystallization process of the biobased polymer poly(propylene terephthalate) (PPT)".

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΦΡΟΔΙΤΗ ΣΑΡΛΗ (Α.Μ. 1444)

ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

«Πειραματική προσομοίωση και υπολογιστική μελέτη της διεργασίας της κρυστάλλωσης του βιοβασιζόμενου πολυμερούς πολύ(τερεφθαλικού προπυλενεστέρα) (PPT)».

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στον Τομέα Βιομηχανικής Χημείας και Χημείας Τροφίμων του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης:

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής κ. ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ – Επιβλέπων Καθηγητής

Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ

Καθηγητής κ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ν. ΜΠΙΚΙΑΡΗΣ

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Η Γραμματέας του Τμήματος Ξανθή Τουτουνζόγλου

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024

EΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Χημείας, στο χρονικό διάστημα από τον Νοέμβριο του 2022 έως τον Οκτώβριο του 2024.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και επιβλέποντα αυτής της εργασίας κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, για την ανάθεση του ενδιαφέροντος θέματος, τη διαρκή καθοδήγηση και τις γνώσεις που απέκτησα χάρη σε αυτόν στο πεδίο της συνεχώς εξελισσόμενης Επιστήμης των Πολυμερών.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Αχιλιά και τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Μπικιάρη, για την συμμετοχή τους στην κρίση της διατριβής μου.

Ευχαριστώ όλους τους Καθηγητές και υποψήφιους διδάκτορες και μεταπτυχιακούς του ερευνητικού εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας για τη συνεργασία τους, τη βοήθεια που μου παρείχαν σε τεχνικές δυσκολίες που προέκυψαν και τέλος για το εξίσου σημαντικό ευχάριστο κλίμα που δημιουργούν στο εργαστήριο αυτό.

Φυσικά, το μεγαλύτερο ίσως ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου και στους φίλους μου για την στήριξη και την υπομονή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές και έχουν γίνει αναπόσπαστο μέρος της κοινωνίας μας. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών τα τελευταία 13 χρόνια είναι η μισή από τα πλαστικά που παράγονται από το 1950 και μετά. Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικού αναμένεται επίσης να αυξηθεί στο μέλλον. Είναι μια αναμφισβήτητη πραγματικότητα ότι η μητέρα μας γη περιβάλλεται πλήρως από συντριπτικές ποσότητες πλαστικών απορριμμάτων.

Ο πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PPT), είναι ο πρώτος και πιο μελετημένος πολυεστέρας της 1,3-προπανοδιόλης που είναι διαθέσιμος στην αγορά. Το πολυμερές είναι κατάλληλο για βιομηχανική παραγωγή ινών. Οι ίνες PPT χαρακτηρίζονται από πολύ καλές μηχανικές αντοχές που οφείλονται στην κρυσταλλική του δομή. Οι αλυσίδες PPT έχουν πολύ πιο γωνιακή δομή λόγω του ζυγού αριθμού ομάδων μεθυλενίου του τμήματος διόλης σε σχέση με τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET). Επομένως, αυτές οι αλυσίδες μπορούν να εκταθούν έως και 15% με αναστρέψιμη ανάκτηση. Ο περιττός αριθμός μονάδων μεθυλενίου στο τμήμα διόλης είναι υπεύθυνος για τα χαμηλότερα σημεία τήξης, το χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και τους υψηλότερους ρυθμούς βιοαποδόμησης των πολυμερών που παρασκευάζονται από την 1,3-προπανοδιόλη, σε σύγκριση με τα ομόλογά τους με βάση αιθυλενογλυκόλη ή 1,4 -βουτανοδιόλη.

Το PPT κυκλοφόρησε στο εμπόριο σχετικά πρόσφατα και προς το παρόν πωλείται με το εμπορικό σήμα Corterra της Shell και βιολογικής βάσης Sorona της Dupont. Ωστόσο, καθώς μπορεί να βαφεί πιο εύκολα, έχει πιο απαλή αίσθηση και ανώτερη αντίσταση λεκέδων, τέντωμα και ανάκτηση, αυτό το πολυμερές γίνεται όλο και πιο ελκυστικό για αυτές τις εφαρμογές από την αρχική του εμπορευματοποίηση. Οι ίνες PTT, εμπορικά γνωστές ως Triexta, χρησιμοποιούνται επίσης σε μαξιλαροθήκες και μαγιό. Το πολυμερές ερευνάται ως μηχανικό θερμοπλαστικό και για μεμβράνες και συσκευασίες τροφίμων. Επί του παρόντος, στρώματα PET και νάilon υπάρχουν σε σακούλες. Δεδομένου ότι το PTT εμφανίζει τη διαφάνεια και την αντίσταση στη θερμότητα του PET αλλά μια ευελιξία και ελαστικότητα συγκρίσιμη με αυτή του νάilon, το πολυμερές έχει ερευνηθεί για να αντικαταστήσει και τα δύο υλικά. Πρόσφατα, νημάτια για τρισδιάστατη εκτύπωση με εξώθηση παρήχθησαν από PTT αναμεμειγμένο με βιοάνθρακα.

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς του PPT και πραγματοποιήθηκε μια σειρά πολλών πειραμάτων κρυστάλλωσης σε μια προσπάθεια για πειραματική προσομοίωση και μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης του PPT. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της συμβατικής Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) αλλά και η νέα τεχνική της θερμιδομετρίας ταχείας σάρωσης FSC. Με τη συμβατική DSC έγινε μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 169 ως και 209 °C και επίσης έγινε μελέτη της τήξης κατά την ακόλουθη θέρμανση μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση. Παρατηρήθηκαν φαινόμενα πολλαπλών τήξεων. Αυτά ερμηνεύθηκαν στη λογική της μερικής τήξης, ανακρυστάλλωσης, τελικής τήξης. Μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου και του ρυθμού θέρμανσης στην πολλαπλότητα των κορυφών τήξης και την εμφάνιση ανακρυστάλλωσης. Προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας ίση με 281.6°C. Έγινε επίσης μελέτη της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη από το τήγμα με 45 διαφορετικούς ρυθμούς. Τέλος με DSC μελετήθηκε η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση δειγμάτων PPT με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από απότομη ψύξη από το τήγμα

(quenching). Βρέθηκε ότι η ταχύτητα ισόθερμης κρυστάλλωσης εκφρασμένη ως αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, μειώνεται εκθετικά με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Έγινε εφαρμογή διάφορων μαθηματικών προτύπων για την ανάλυση των δεδομένων της διεργασίας ισόθερμης αλλά και της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης. Υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης. Βρέθηκε ότι η κρυστάλλωση κατά την ψύξη ξεκινά σε υψηλότερη θερμοκρασία με μείωση του ρυθμού ψύξης. Ωστόσο, με αύξηση του ρυθμού ψύξης απαιτείται μεγαλύτερη υπέρψυξη, δηλαδή για να ξεκινήσει η κρυστάλλωση πρέπει η θερμοκρασία να μειωθεί περισσότερο. Ωστόσο, η μεγαλύτερη υπέρψυξη οδηγεί τελικά σε υψηλότερες ταχύτητες κρυστάλλωσης. Από τα δεδομένα της κρυστάλλωσης από το γυαλί, προέκυψε ότι με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνεται η θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης, σχεδόν εκθετικά. Γενικά, είναι γεγονός ότι το PPT δεν κατέστη δυνατό να ληφθεί εντελώς άμορφο με απότομη ψύξη από το τήγμα.

Η τεχνική της Θερμιδομετρίας Ταχείας Σάρωσης (FSC) αποτελεί ένα μοναδικό εργαλείο για την πειραματική προσομοίωση των βιομηχανικών διεργασιών καθώς επιτρέπει θέρμανση και ψύξη με ταχύτατους ρυθμούς, όπως ακριβώς στη βιομηχανία των πλαστικών. Πολύ σημαντικά αποτελέσματα προέκυψαν με τη χρήση της FSC τόσο ως προς την κρυστάλλωση όσο και ως προς την τήξη. Η διεξοδική μελέτη με FSC έδειξε πως το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης είναι κυρίαρχο στους θερμοπλαστικούς πολυεστέρες. Βρέθηκε ότι η κρυστάλλωση από το τήγμα μπορεί να προληφθεί όταν η ψύξη γίνεται με ρυθμό πάνω από 4°C/s ή 240 °C/min. Αντίστοιχα, ο κρίσιμος ρυθμός για να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση από το γυαλί είναι 20°C/s ή 1.200 °C/min. Από τη μελέτη της τήξης μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση, αποδείχθηκε ότι γενικά η τήξη ξεκινά λίγο πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

ABSTRACT

Plastics are used in a variety of applications and have become an integral part of our society. Global plastic production in the last 13 years is half of the plastics produced since 1950. Global plastic production is also expected to increase in the future. It is an undeniable reality that our mother earth is completely surrounded by overwhelming amounts of plastic waste.

Poly(propylene terephthalate) (PPT), is the first and most studied polyester of 1,3-propanediol available on the market. The polymer is suitable for industrial fiber production. PPT fibers are characterized by much better durability and stress properties and are due to the crystalline structure of PPT. PPT chains have a much more angular structure due to the even number of methylene groups of the diol segment. Therefore, these chains can be stretched up to 15% with reversible recovery. The redundant number of methylene units in the diol moiety is responsible for the lower melting points, lower degree of crystallinity and higher biodegradation rates of polymers prepared from 1,3-propanediol, compared to their ethylene glycol or 1,4-butanediol based homologues.

PTT has been marketed relatively recently and is currently sold under Shell's Corterra and Dupont's Sorona bio-based brand. However, as PTT can be dyed more easily, has a softer feel and superior stain, stretch and recovery resistance, this polymer is becoming increasingly attractive for these applications since its initial commercialization. PTT fibers, commercially known as Triexta, are also used in pillowcases and swimwear. The polymer is being investigated as an engineering thermoplastic for films and food packaging. Currently, PET and nylon layers are present in receiving bags. Since PTT exhibits the transparency and heat resistance of PET but a flexibility and elasticity comparable to that of nylon, the polymer has been investigated to replace both layers. Recently, filaments for 3D extrusion printing have been produced from PTT blended with biochar.

In the present work, a thorough experimental simulation and study of the crystallization and melting of PPT was carried out by conventional DSC and also using the new technique of FSC fast scanning calorimetry, which was only recently acquired by the University of Ioannina. The FSC technique is a unique tool for the experimental simulation of industrial processes as it allows heating and cooling at rapid rates, just like in the plastics industry. From the study with the conventional DSC technique, a large volume of results was collected and this allowed to perform a validation test of the mathematical models commonly used for the mathematical analysis of the kinetics of polymer crystallization, isothermal and non-isothermal, both after cooling from the melt and after heating from the glass. Very significant results were obtained using Fast Scanning Calorimetry (FSC) both in terms of crystallization and melting. The thorough study with FSC showed that the recrystallization phenomenon is dominant in thermoplastic polyesters.

In this work the thermal behavior of PPT was studied. A long series of crystallization experiments was performed in attempt to experimentally simulate and study the crystallization and melting of PPT. Standard Differential Scanning Calorimetry (DSC) was elaborated along with the new technique of Fast Scanning Calorimetry (FSC). By using standard DSC the isothermal crystallization of PPT was studied in a crystallization temperature range from 169 up to 209 °C. The melting behavior of PPT was also studied upon subsequent heating after isothermal crystallization. Multiple melting phenomena were

observed. These were interpreted on the basis of partial melting, recrystallization and final melting. The effects of crystallization temperature, crystallization time, and heating rate on melting behavior and recrystallization were investigated. The equilibrium melting temperature was determined by applying the linear Hoffman-Weeks extrapolation and was found $T_m^0 = 281.6^\circ\text{C}$. Furthermore, crystallization upon cooling from the melt was studied. Cooling experiments at 45 different cooling rates were carried out. Finally, crystallization upon heating from the glass was examined, by performing a large number of experiments at different heating rates after melt-quenching. It was found that the isothermal crystallization rate, expressed as the inverse of the crystallization half-time decreases exponentially with increasing the crystallization temperature. Various mathematical models were elaborated for the analysis of the data, from the isothermal and non-isothermal crystallization experiments. The activation energy of non-isothermal crystallization was calculated using the isoconversional method of Friedman. It was found that crystallization upon cooling starts at higher temperature with decreasing the cooling rate. However, with increasing the cooling rate a larger supercooling is needed for PPT to crystallize, but finally this leads to faster crystallization rates. In case of crystallization upon heating from the glass, the crystallization peak temperature increases exponentially. In general, PPT could not be obtained in the fully amorphous phase even by melt-quenching.

FSC is a unique tool for experimental simulation of industrial processes, since it allows for heating and cooling at very rapid rates, like those applied in processing of plastics in industry. The study of crystallization and melting of PPT by using FSC led to significant results. It was concluded that recrystallization is a dominant phenomenon in case of thermoplastic polyesters. Crystallization from the melt could be prevented if cooling is performed at rates higher than 4°C/s or equivalently 240°C/min . On the other hand, the critical rate to prevent crystallization of PPT from the glass was found to be 20°C/s or 1.200°C/min , since for slower rates crystallization occurred. Finally, regarding the melting behavior of PPT after isothermal crystallization it was proved that melting starts just above the crystallization temperature.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	7
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	13
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	14
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	15
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	20
Κεφάλαιο 1 ^ο : Πετροχημεία, κυκλική οικονομία και πράσινη χημεία.	21
1.1 Πετροχημεία	21
1.2 Κυκλική Οικονομία	22
1.3 Πράσινη Χημεία	25
1.3.1 Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας.....	26
1.4 Η εξέλιξη της Πράσινης Χημείας.....	28
Κεφάλαιο 2 ^ο : Βιομάζα	30
2.1 Βιομάζα.....	30
2.2 Κατηγορίες Βιομάζας με βάση την πηγή προέλευσης.....	31
2.3 Πλεονεκτήματα Βιομάζας.....	32
2.4 Μειονεκτήματα Βιομάζας	33
Κεφάλαιο 3 ^ο : Βιοδυλίστηρια	34
3.1 Βιοδυλιστήρια	34
3.2 Ορισμός βιοδυλιστηρίου.....	35
3.3 Κατηγορίες βιοδυλιστηρίων	36
Κεφάλαιο 4 ^ο : Βιοπλαστικά	39
4.1 Βιοπλαστικά	39
4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των βιοπλαστικών.....	40
4.3 Τύποι βιοπλαστικών.....	41
4.3.1 Βιοπλαστικά με βάση το άμυλο.....	41
4.3.2 Βιοπλαστικά με βάση την κυτταρίνη.....	41

4.3.3 Βιοπλαστικά με βάση το πολύ(γαλακτικό οξύ).....	42
4.3.4 Βιοπλαστικά με βάση τους πολύ(υδροξυαλκανοϊκούς εστέρες).....	42
4.3.5 Drop-in Bioplastics.....	43
4.4 Οφέλη και κατηγοριοποίηση βιοπλαστικών.....	43
Κεφάλαιο 5° Πολυμερή	46
5.1 Βασικές έννοιες πολυμερών	46
5.2 Δομή και ιδιότητες πολυμερών.....	46
5.3 Πολυμερισμός	47
5.4 Βαθμός Πολυμερισμού – Τύποι Πολυμερών	49
5.5 Κατανομή Μοριακών Βαρών	50
5.6 Κατάταξη με βάση τη χημική σύσταση	52
5.7 Κατάταξη με βάση την προέλευση	52
5.8 Κατάταξη με βάση τον τρόπο μορφοποίησης.....	53
5.9 Βαθμός κρυσταλλικότητας.....	53
Κεφάλαιο 6° Πολυεστέρες	55
6.1 Πολυεστέρες	55
6.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυεστέρων	55
6.3 Κατηγορίες Πολυεστέρων	58
6.3.1 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	59
6.3.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες	59
Κεφάλαιο 7°: Τερεφθαλικοί Πολυεστέρες	61
7.1 Δομή και Ιδιότητες τερεφθαλικών πολυεστέρων.....	61
7.2 Πολύ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) PPT	61
Κεφάλαιο 8° Θερμοκρασία τήξης T_m & Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (Glass Transition).....	63
8.1 Θερμοκρασία τήξης T_m & Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (Glass Transition).....	63
Κεφάλαιο 9° Κρυστάλλωση.....	66
9.1 Κρυστάλλωση.....	66
9.2 Διαδικασία κρυστάλλωσης και πυρήνωσης.....	67
9.3 Βαθμός κρυσταλλικότητας.....	68

9.4 Ανόπτηση.....	70
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	71
Κεφάλαιο 10° Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού - Αποτελέσματα και συζήτηση - Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) PPT.....	71
10.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD)	71
10.2 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM)	72
10.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	74
10.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	75
10.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Ταχείας Σάρωσης (FSC).....	78
Κεφάλαιο 11° Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα.....	81
11.1 Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από τήγμα με συμβατικό DSC.....	81
11.2 Συμπεριφορά της τήξης του PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα	83
11.3 Γραμμική μέθοδος Hoffman-Weeks για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας του PPT	85
11.4 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT.....	86
11.5 Ανάλυση Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.....	90
11.6 Κινητική ανάλυση Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.....	95
Κεφάλαιο 12° Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα.....	99
12.1 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα με DSC.....	99
12.2 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα.....	103
12.3 Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα.....	109
12.4 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα....	114
12.5 Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman.....	117
Κεφάλαιο 13° Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο...	121
13.1 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο με DSC....	121
13.2 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο.....	126
13.3 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο...	131

13.4 Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο..	134
Κεφάλαιο 14° Τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα με χρήση FSC.....	137
14.1 Τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT	137
Κεφάλαιο 15° Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς με χρήση FSC.....	140
15.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς με χρήση FSC.....	140
Κεφάλαιο 16° Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ψύξη με χρήση FSC.....	143
16.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ψύξη με χρήση FSC.....	143
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	146
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	147

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 11.1 Ενthalπίες ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

Πίνακας 11.4 Χαρακτηριστικές παράμετροι της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Πίνακας 11.5 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για $X=10-90\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Πίνακας 11.6 Αποτελέσματα της ανάλυσης Tobin για κρυσταλλικότητα $X=20-80\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Πίνακας 12.1 Ενthalπία τήξης, ΔH_m , για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης του PPT μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για θέρμανση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Πίνακας 12.2 Τιμές ημιπεριόδου κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης σε κάθε ρυθμό ψύξης

Πίνακας 12.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Πίνακας 12.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Πίνακας 12.5 Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης

Πίνακας 13.1 Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης για θερμάνσεις του PPT από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Πίνακας 13.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο

Πίνακας 13.2.1 Τιμές της ενthalπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο

Πίνακας 13.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Πίνακας 13.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.2 Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας

Εικόνα 1.3 Εξέλιξη της πράσινης χημείας

Εικόνα 1.4 Χρήση ενέργειας από τη χημική βιομηχανία και άλλους κλάδους

Εικόνα 3.1 Επισκόπηση των προϊόντων και των χημικών ενώσεων που μπορούν να παραχθούν σε ένα παραδοσιακό διυλιστήριο με βάση το πετρέλαιο και σε μια μονάδα βιοδιύλισης.

Εικόνα 4.4 Σύστημα συντεταγμένων των πλαστικών

Εικόνα 5.4 Τύποι συμπολυμερών

Εικόνα 6.1 Συντακτικός τύπος εστέρα

Εικόνα 7.1 Γενική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας των τερεφθαλικών πολυεστέρων

Εικόνα 9.3 Δομή πολυμερούς σε σχέση με την κρυσταλλικότητά του

Εικόνα 10.2 Σειρά μικρογραφιών PLM σφαιρόλιθων PTT σε διαφορετικές θερμοκρασίες ισοθερμικής κρυστάλλωσης

Εικόνα 10.3 Θερμόγραμμα TGA για το PPT, που καταγράφηκε κατά τη θέρμανση στους 20°C/min υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Εικόνα 10.4 Διαφορικό Θερμιδόμετρο Σάρωσης Shimadzu DSC-60

Εικόνα 10.5 FSC Chip Sensor

Εικόνα 10.5.1 Τσιπ FSC με μεγεθυμένη κεντρική περιοχή που δείχνει την περιοχή δείγματος με δείγμα, άνω μεμβράνη και μεμβράνη αναφοράς, κάτω μεμβράνη

Εικόνα 10.5.2 Μηχάνημα FSC

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 5.3 Μέθοδοι πολυμερισμού

Σχήμα 5.5 Τυπική κατανομή μοριακών βαρών πολυμερούς, δηλαδή το μοριακό κλάσμα n_i ($n_i = N_i / \sum N_i$) συναρτήσει του μοριακού βάρους M_i , με σημειωμένες χαρακτηριστικές τιμές.

Σχήμα 6.3.2 Γενικές δομές αλειφαρωματικών πολυεστέρων

Σχήμα 7.2 Χημική δομή του PPT

Σχήμα 10.1 Πρότυπα περίθλασης ακτινών X για το PPT

Σχήμα 10.4 Απεικόνιση των κύριων φαινομένων που ανιχνεύονται με DSC σε ένα πολυμερές

Σχήμα 10.4.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC.

Σχήμα 10.4.1α Σχηματική παράσταση ενός DSC αντιστάθμισης ενέργειας

Σχήμα 10.4.1β Σχηματική παράσταση ενός DSC ροής θερμότητας

Σχήμα 10.4.1γ. Τυπική μορφή θερμοδιαγράμματος DSC. Η μορφή αυτή αποτελεί τη βάση για ποιοτικές αναλύσεις, ενώ το εμβαδόν των κορυφών (Α) αποτελεί τη βάση για ποσοτικές μετρήσεις.

Σχήμα 10.4.2 Σχηματικές καμπύλες DSC που δείχνουν διαφορετικές μεταβάσεις και αντιδράσεις ενός πολυμερούς, που κυμαίνονται από χαμηλές θερμοκρασίες έως προοδευτικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Α στο οζυγόνο και Β σε άζωτο

Σχήμα 11.1α Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

Σχήμα 11.1β Μεγέθυνση στη περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πιο γρήγορη

Σχήμα 11.1.2 Μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ΔH_c , με αύξηση της θερμοκρασίας για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

Σχήμα 11.2 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις αναφερόμενες θερμοκρασίες

Σχήμα 11.3 Διάγραμμα Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορροπίας (T_m^0) του PPT

Σχήμα 11.3.1 Μεγέθυνση των αναγραφόμενων θερμοκρασιών για σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Σχήμα 11.4α Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PPT με τον χρόνο $X(t)$, για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

Σχήμα 11.4β Μεγέθυνση στη περιοχή των χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πολύ γρήγορη

Σχήμα 11.4.1 Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) του PPT με την θερμοκρασία (T) για ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Σχήμα 11.4.2 Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) με αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = Tm^0 - T_c$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 11.5α Διαγράμματα Avrami για $X=10-90\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

Σχήμα 11.5β Διαγράμματα Avrami για $X=20-80\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

Σχήμα 11.5.1 Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami K (min^{-1}) και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει πειραματικά ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης

Σχήμα 11.5.2 Η μεταβολή του χρόνου ημικρυστάλλωσης και του k ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT

Σχήμα 11.5.3 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, K , και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει του βαθμού υπερψύξης, ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 11.5.4 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 11.6α Διάγραμμα Tobin για $X=10-90\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 11.6β Διάγραμμα Tobin για $X=20-80\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 11.6.1 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, K , και της σταθεράς Tobin Kt , συναρτήσει της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.1α Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης

Σχήμα 12.1β Μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης

Σχήμα 12.1.1 Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης, T_c και ο βαθμός υπέρψυξης, ΔT , συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.1.2 Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_m , με αύξηση του ρυθμού ψύξης για την τήξη του PPT μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Σχήμα 12.1.3 Μεταβολή της θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης T_{peak} συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.2 Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας $X(T)$ για την ψύξη του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς

Σχήμα 12.2.1 Μεταβολή της Θερμοκρασίας στο σημείο όπου η μη ισόθερμη κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί κατά το ήμισυ ($X(T)=50\%$ - $T_{1/2}$) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης από το τήγμα για το PPT

Σχήμα 12.2.2 Η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς

Σχήμα 12.2.3 Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης συγκριτικά με το βαθμό υπέρψυξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.2.4 Η μεταβολή του ρυθμού ψύξης και της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) με αυξανόμενη θερμοκρασία σε βαθμό κρυσταλλικότητας 50% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.3 Διάγραμμα Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.3.1 Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami $K_A(\text{min}^{-1})$ και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Σχήμα 12.3.2 Η μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης και του $Z_i (\text{min}^{-n})$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.3.3 Μεταβολή του εκθέτη Avrami, Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση και του εκθέτη Avrami, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης

Σχήμα 12.4α Διάγραμμα Ozawa για $X=5-95\%$ για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.4β Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας μεταξύ 10 και 90%

Σχήμα 12.4γ Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας μεταξύ 20 και 80%

Σχήμα 12.4.1 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Avrami, K_A , για την ισόθερμη κρυστάλλωση και της συνάρτησης ψύξης Ozawa, $K^*(T)$, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας

Σχήμα 12.5 Διάγραμμα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης

Σχήμα 12.5.1 Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) από τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.5.2 Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) από τη μέση θερμοκρασία για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σχήμα 12.6 Θερμόγραμμα Flash DSC από το τήγμα για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης από 3000°C/s έως 0.1°C/s που προηγείται της θέρμανσης

Σχήμα 13.1 Σαρώσεις θέρμανσης DSC από την ύαλο του PPT με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Σχήμα 13.1.1α Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης

Σχήμα 13.1.1β Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης με μεγέθυνση στην περιοχή της κρυστάλλωσης

Σχήμα 13.1.2 Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου, T_g , της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} και της θερμοκρασίας τήξης, T_m του PPT με αυξανόμενο ρυθμό θέρμανσης

Σχήμα 13.2α Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$ για τη θέρμανση του PPT από την ύαλο με τους αναγραφόμενους ρυθμούς

Σχήμα 13.2β Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για τη θέρμανση του PPT από την ύαλο με τους αναγραφόμενους ρυθμούς

Σχήμα 13.2.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυστάλλωση $X(T)=50\%$, $T_{X1/2}$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης

Σχήμα 13.2.2 Μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης

Σχήμα 13.2.3 Μεταβολή του αντίστροφου του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ (min^{-1}) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης

Σχήμα 13.2.4 Μεταβολή της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο

Σχήμα 13.3α Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 5-95%

Σχήμα 13.3β Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 10-90%

Σχήμα 13.3γ Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 20-80%

Σχήμα 13.3.1 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Ozawa, $K^*(T)$, με τη θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα και την ύαλο

Σχήμα 13.4 Διάγραμμα Avrami για κρυσταλλικότητα 5-70% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Σχήμα 13.4.1 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, K_A , και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει του βαθμού υπερψύξης, ΔT , για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Σχήμα 13.4.2 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Σχήμα 14.1 Θερμόγραμμα FSC για την τήξη με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 120 °C

Σχήμα 14.1.1 Θερμογράμματα FSC με μεγέθυνση για την τήξη σε διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 120 °C

Σχήμα 14.1.2 Θερμόγραμμα FSC για την τήξη με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 180 °C

Σχήμα 14.1.3 Θερμογράμματα FSC με μεγέθυνση για την τήξη σε διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 180 °C

Σχήμα 15.1 Θερμόγραμμα FSC κατά την θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς

Σχήμα 15.1.1 Θερμόγραμμα FSC κατά την θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς με μεγέθυνση στη θερμοκρασία μετάβασης υάλου (T_g)

Σχήμα 15.1.2 Εκθετική αύξηση θερμοκρασίας μετάβασης υάλου (T_g) σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης (°C)

Σχήμα 15.1.3 Θερμόγραμμα του ελάχιστου ρυθμού ψύξης που δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί

Σχήμα 16.1 Θερμόγραμμα FSC κατά την θέρμανση από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μετά από quenching με 1000 °C/s

Σχήμα 16.1.1 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα FSC από την ύαλο για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας

Σχήμα 16.1.2 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα FSC από την ύαλο για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας

Σχήμα 16.1.3 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα FSC από την ύαλο για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας

Σχήμα 16.1.4 Εκθετική αύξηση θερμοκρασίας μετάβασης υάλου (T_g) και θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_{cc}) σε σχέση με τον ρυθμό θέρμανσης (°C)

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα πολυμερές είναι ένα μεγάλο μόριο, μακρομόριο, που αποτελείται από πολλές επαναλαμβανόμενες υπομονάδες. Λόγω του ευρέος φάσματος ιδιοτήτων τους, τόσο τα συνθετικά όσο και τα φυσικά πολυμερή διαδραματίζουν ουσιαστικό και πανταχού παρόν ρόλο σε κάθε μέρα της ζωής. Ο όρος «πολυμερές» προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη (polus, που σημαίνει «πολλά, πολύ») και (meros, που σημαίνει «μέρη») και αναφέρεται σε ένα μόριο του οποίου η δομή αποτελείται από πολλαπλές επαναλαμβανόμενες μονάδες, από τις οποίες προέρχεται ένα χαρακτηριστικό υψηλής σχετικής μοριακής μάζας και συνοδών ιδιοτήτων. Οι μονάδες που συνθέτουν τα πολυμερή προέρχονται, ουσιαστικά ή εννοιολογικά, από μόρια χαμηλής σχετικής μοριακής μάζας. Η αρχή των πολυμερών, της πιο προσαρμόσιμης κατηγορίας υλικών, έχει αλλάξει την καθημερινή μας ζωή τις τελευταίες δεκαετίες. Ένα πολυμερές είναι μια ουσία που αποτελείται από μόρια με μεγάλη μοριακή μάζα επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων ή μονομερών που συνδέονται με ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς (1). Ο σύγχρονος άνθρωπος βασίζει την καθημερινότητά του κατά κόρον στα πολυμερή. Ενδεικτικά παραδείγματα που επιβεβαιώνουν αυτή την άποψη αποτελούν υλικά συσκευασίας τροφίμων και ιατρικών προϊόντων, ελαφρά πλαστικά στην αυτοκινητοβιομηχανία και αεροδιαστημική βιομηχανία, ανθεκτικά στη φθορά δομικά υλικά για τη σύγχρονη αρχιτεκτονική, ίνες υψηλής αντοχής για υφάσματα και νέα υλικά για βιοϊατρικές εφαρμογές όπως επίδεσμοι τραυμάτων (2). Δυστυχώς, η πλειονότητα των πολυμερών αυτών (~99%) προέρχεται από ορυκτούς πόρους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το γεγονός πως το 4-6% του πετρελαίου στην Ευρώπη χρησιμοποιείται για την παραγωγή πλαστικών, εκ των οποίων το 40% αναφέρεται σε υλικά συσκευασίας (3). Η εκτεταμένη χρήση των πολυμερών αυτών έχει οδηγήσει σε σημαντικά προβλήματα που οι επιπτώσεις τους έχουν ήδη αρχίσει να εντοπίζονται στην καθημερινή ζωή. Τέτοια προβλήματα αποτελούν, η έλλειψη βιοαποικοδομησιμότητας των υλικών ή ικανότητας να υποβληθούν σε ανακύκλωση με αποτέλεσμα την υπερσυσσώρευση απορριμμάτων, όπως και η χρήση μη ανανεώσιμων πόρων κατά την σύνθεση που οδηγεί σε κατασπατάληση των ορυκτών πόρων (4). Με στόχο την καταπολέμηση των προβλημάτων αυτών, έστω και μερικώς, η επιστημονική κοινότητα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της προς την βιώσιμη ανάπτυξη που στηρίζει την παραγωγή αγαθών στην χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πόρων αλλά και σε πιο «πράσινες» διεργασίες. Ως προς την συσκευασία τροφίμων που αναφέρθηκε και παραπάνω, η ανάπτυξη βιοβασιζόμενων πολυμερών θα οδηγήσει σε μείωση 2% της κατανάλωσης πετρελαίου. Ωστόσο, επί του παρόντος, μόνο το 1% περίπου των 360 εκατομμυρίων τόνων πλαστικού που παράγονται κάθε χρόνο είναι βιοπλαστικά (3). Σήμερα, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παρασκευή νέων χημικών ουσιών και υλικών που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές, καθώς τα καύσιμα και τα χημικά που προέρχονται από βιομάζα αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση στα ορυκτά υλικά. Χημικές ουσίες από φυτικές πρώτες ύλες όπως σάκχαρα, φυτικά έλαια, οργανικά οξέα, γλυκερόλη και άλλα έχουν προταθεί ως μονομερή για την παραγωγή πολυμερών. Οι πολυεστέρες της 1,3-προπανοδιόλης δεν είχαν μελετηθεί μέχρι πρόσφατα, καθώς το συγκεκριμένο μονομερές διόλης δεν ήταν διαθέσιμο σε ποσότητες και τιμές που θα μπορούσαν να επιτρέψουν την παραγωγή πολυμερών. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πιο ελκυστικές διαδικασίες για την παραγωγή 1,3-προπανοδιόλης (1,3-PD) από ανανεώσιμες πηγές, η έρευνα σε σχετικά πολυμερή έχει προσελκύσει ενδιαφέρον τόσο από βιομηχανική όσο και από ακαδημαϊκή άποψη.

Κεφάλαιο 1^ο Πετροχημεία, κυκλική οικονομία και πράσινη χημεία

1.1 Πετροχημεία

Η Πετροχημεία είναι ένας κλάδος της χημείας, ο οποίος μελετά την μετατροπή του αργού πετρελαίου (πετρέλαιο) και του φυσικού αερίου σε χρήσιμα προϊόντα ή πρώτες ύλες. Αυτά τα λεγόμενα και πετροχημικά έχουν γίνει ένα ουσιαστικό μέρος της χημικής βιομηχανίας σήμερα.

Είναι δυνατόν να παραχθεί πετρέλαιο από οποιοδήποτε είδος οργανικής ύλης κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες. Η συγκέντρωση της οργανικής ύλης δεν είναι πολύ υψηλή στις αρχές, αλλά το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο εξελίχθηκαν σε μέρη που ευνόησαν τη διατήρηση τέτοιων στοιχείων. Το πετρέλαιο που παράγεται από φυσικές μεταβολές των οργανικών υλικών που διαρκούν εκατομμύρια έτη, συσσωρεύεται κάτω από την επιφάνεια της Γης σε εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες.

Η πρώτη εμπορική εταιρεία πετρελαίου ιδρύθηκε το 1859, δύο χρόνια αργότερα συστάθηκε και το πρώτο διυλιστήριο πετρελαίου. Η βιομηχανία αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1940. Η ζήτηση για τα προϊόντα που προέρχονται από την πετροχημική βιομηχανία αυξήθηκε κατά τη διάρκεια του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Η ζήτηση για συνθετικά υλικά σταδιακά αυξήθηκε, και αυτή η αυξανόμενη ζήτηση καλύφθηκε με την αντικατάσταση δαπανηρών και μερικές φορές λιγότερο αποδοτικών προϊόντων από τα συνθετικά υλικά. Αυτό συντέλεσε στο να εξελιχθεί η επεξεργασία των πετροχημικών σε μια μεγάλη βιομηχανία.

Πριν από αυτή την εξέλιξη, η πετροχημική βιομηχανία ήταν ένας προσωρινός κλάδος, όπου πραγματοποιούνταν διάφορα πειράματα. Η βιομηχανία χρησιμοποίησε βασικά υλικά: συνθετικά καουτσούκ κατά τη δεκαετία του 1900, βακελίτη, το πρώτο πετροχημικό που προήλθε από πλαστικό το 1907, οι πρώτοι διαλύτες πετροχημικών στη δεκαετία του 1920, πολυστυρένιο στη δεκαετία του 1930. Μετά την περίοδο αυτή, η βιομηχανία παρήγαγε υλικά για ένα μεγάλο φάσμα τομέων, από είδη οικιακής χρήσης (συσκευές κουζίνας, κλωστοϋφαντουργίας, έπιπλα), ιατρικής (βηματοδότες, σάκους μετάγγισης), αναψυχής (αθλητικά παπούτσια, υπολογιστές) ή είδη για εξαιρετικά εξειδικευμένους τομείς όπως αυτά για ανίχνευση στην αρχαιολογία και την εγκληματολογία.

Τα πετροχημικά είναι χημικά προϊόντα που παράγονται από πετρέλαιο. Κάποιες χημικές ενώσεις που παρασκευάζονται από πετρέλαιο λαμβάνονται επίσης από άλλα ορυκτά καύσιμα, όπως γαιάνθρακας (καύσιμο) ή φυσικό αέριο, ή ανανεώσιμες πηγές όπως καλαμπόκι ή ζαχαροκάλαμο. Οι δύο πιο συνηθισμένες τάξεις πετροχημικών είναι αλκένια (που συμπεριλαμβάνουν αιθένιο και προπένιο) και αρωματικοί υδρογονάνθρακες (που συμπεριλαμβάνουν ισομερή βενζολίου, τολουολίου και ξυλενίου). Τα διυλιστήρια πετρελαίου παράγουν αλκένια και αρωματικές ενώσεις με ρευστή καταλυτική πυρόλυση κλασμάτων του πετρελαίου. Χημικές εγκαταστάσεις παράγουν αλκένια με ατμοπυρόλυση των υγρών φυσικού αερίου όπως αιθάνιο και προπάνιο. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες παράγονται με καταλυτική αναμόρφωση της πετρελαϊκής νάφθας. Τα αλκένια και οι αρωματικές υδρογονάνθρακες είναι οι δομικές ενώσεις για ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως διαλύτες, απορρυπαντικά και κόλλες. Τα αλκένια είναι η βάση για πολυμερή και олиγομερή που χρησιμοποιούνται σε πλαστικά, ρητίνες, ίνες, ελαστομερή, λιπαντικά και γέλες.

Η παγκόσμια παραγωγή αιθενίου και προπένιου είναι περίπου 115 εκατομμύρια τόνοι και 70 εκατομμύρια τόνοι ανά έτος, αντίστοιχα. Η παραγωγή αρωματικών ενώσεων είναι περίπου 70 εκατομμύρια τόνοι. Οι πιο μεγάλες πετροχημικές βιομηχανίες βρίσκονται στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής και την Δυτική Ευρώπη, όμως μεγάλη ανάπτυξη σε νέα παραγωγή γίνεται στη Μέση Ανατολή και την Ασία. Υπάρχει σημαντικό εμπόριο πετροχημικών μεταξύ των διαφόρων περιοχών (5).

Τα πρωτογενή πετροχημικά διαιρούνται σε τρεις ομάδες ανάλογα με τη χημική δομή τους:

- Τα αλκένια περιλαμβάνουν αιθένιο, προπένιο και 1,3-βουταδιένιο. Το αιθένιο και το προπένιο είναι σημαντικές πηγές προϊόντων χημικών βιομηχανιών και πλαστικών. Το βουταδιένιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή συνθετικού καουτσούκ.
- Οι αρωματικές ενώσεις περιλαμβάνουν βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλένιο. Το βενζόλιο είναι πρώτη ύλη για χρώματα και συνθετικά απορρυπαντικά, ενώ τα βενζόλιο και τολουόλιο για ισοκυανικά MDI και TDI που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολυουρεθανών. Κατασκευαστές χρησιμοποιούν ξυλένιο στην παραγωγή πλαστικών και συνθετικών ινών.
- Αέριο σύνθεσης είναι ένα μίγμα από μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο που χρησιμοποιείται στην παραγωγή αμμωνίας και μεθανόλης. Η αμμωνία χρησιμοποιείται στην παραγωγή λιπάσματος ουρίας και η μεθανόλη ως διαλύτης και ως ενδιάμεση χημική ουσία.

1.2 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι μια εναλλακτική λύση για τη σημερινή γραμμική οικονομία που βασίζεται στη νοοτροπία της "προμήθειας, παραγωγής, κατανάλωσης και απόρριψης". Πρόκειται για ένα μοντέλο που βασίζεται στις αρχές του σχεδιασμού της απομάκρυνσης των αποβλήτων και της ρύπανσης, της διατήρησης των προϊόντων και των υλικών σε χρήση και της αναγέννησης των φυσικών συστημάτων.

Αυτό σημαίνει ότι διατηρώντας τα προϊόντα, τον εξοπλισμό και τις υποδομές σε χρήση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, βελτιώνουμε την παραγωγικότητα των πόρων αυτών. Αυτό μειώνει δραστικά τη ζήτησή μας σε πόρους, δημιουργώντας μια πιο βιώσιμη κοινωνία για το παρόν αλλά και για τις μελλοντικές γενιές.

Σε ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας, ο στόχος είναι να κλείσει το χάσμα μεταξύ της παραγωγής και των φυσικών κύκλων των οικοσυστημάτων - από τα οποία εξαρτάται τελικά ο άνθρωπος. Πρόκειται για τη δημιουργία μιας οικονομίας που λειτουργεί σε αρμονία με τον φυσικό μας κόσμο. (6)

Οι τρεις αρχές της κυκλικής οικονομίας

- Διατήρηση προϊόντων και υλικών σε χρήση

Η κυκλική οικονομία ευνοεί τις δραστηριότητες που διατηρούν την αξία με τη μορφή της ενέργειας, της εργασίας και των υλικών. Αυτό σημαίνει σχεδιασμό για αντοχή, επαναχρησιμοποίηση, ανακατασκευή και ανακύκλωση, ώστε να διατηρούνται τα προϊόντα, τα εξαρτήματα και τα υλικά σε κυκλοφορία στην οικονομία.

- Σχεδιασμός χωρίς απόβλητα και ρύπανση

Η κυκλική οικονομία αποκαλύπτει και σχεδιάζει τις αρνητικές επιπτώσεις της οικονομικής δραστηριότητας που προκαλούν βλάβες στην ανθρώπινη υγεία και τα φυσικά συστήματα. Αυτό περιλαμβάνει την έκλυση αερίων του θερμοκηπίου και επικίνδυνων ουσιών, τη ρύπανση του αέρα, του εδάφους και των υδάτων, καθώς και τα διαρθρωτικά απόβλητα, όπως η κυκλοφοριακή συμφόρηση.

- Αναγέννηση και ανανέωση των φυσικών συστημάτων

Η κυκλική οικονομία αποφεύγει τη χρήση μη ανανεώσιμων πόρων και διατηρεί ή ενισχύει τους ανανεώσιμους πόρους, για παράδειγμα επιστρέφοντας πολύτιμα θρεπτικά συστατικά στο έδαφος για να υποστηρίξει την αναγέννηση ή χρησιμοποιώντας ανανεώσιμη ενέργεια σε αντίθεση με τη χρήση ορυκτών.

Η κυκλική οικονομία είναι ένα μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης, το οποίο περιλαμβάνει την ανταλλαγή, εκμίσθωση, επαναχρησιμοποίηση, επισκευή, ανακαίνιση και ανακύκλωση των υπαρχόντων υλικών και προϊόντων όσο το δυνατόν περισσότερο προκειμένου να παραταθεί ο κύκλος ζωής τους.

Στην πράξη, η κυκλική οικονομία υποδηλώνει τη μείωση των αποβλήτων στο ελάχιστο δυνατό επίπεδο. Όταν ένα προϊόν φτάνει στο τέλος της ζωής του, τα υλικά κατασκευής του διατηρούνται μέσα στην οικονομία για να χρησιμοποιηθούν ξανά και ξανά, δημιουργώντας προστιθέμενη αξία στο προϊόν.

Αυτό έρχεται σε αντιπαράθεση με το παραδοσιακό μοντέλο οικονομίας, το οποίο βασίζεται στο πρότυπο "παίρνω-φτιάχνω-καταναλώνω-πετώ". Το μοντέλο αυτό βασίζεται σε μεγάλες ποσότητες φθηνών και εύκολα προσβάσιμων υλικών και ενέργειας. (7)



Εικόνα 1.2 Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας

Προστασία του περιβάλλοντος

Η επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση προϊόντων μπορεί να ελαχιστοποιήσει τη χρήση φυσικών πόρων, να μειώσει τη διαταραχή του τοπίου και των οικοτόπων, και να περιορίσει την απώλεια βιοποικιλότητας.

Η κυκλική οικονομία συμβάλλει επίσης στη μείωση των ετήσιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Περιβάλλοντος, οι βιομηχανικές διεργασίες και η χρήση προϊόντων ευθύνονται για το 9,10% των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου στην ΕΕ, ενώ η διαχείριση των απορριμμάτων αντιπροσωπεύει το 3,32%.

Η εξαρχής παραγωγή πιο αποδοτικών και βιώσιμων προϊόντων θα μείωνε την κατανάλωση ενέργειας και πόρων, καθώς εκτιμάται ότι πάνω από το 80 % όλων των επιπτώσεων των προϊόντων στο περιβάλλον καθορίζεται στο στάδιο του σχεδιασμού.

Η παραγωγή πιο αξιόπιστων προϊόντων που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, να βελτιωθούν και να επισκευαστούν θα μείωνε την ποσότητα των απορριμμάτων. Οι συσκευασίες αποτελούν ένα από τα κυριότερα ρεύματα αποβλήτων, καθώς κάθε Ευρωπαίος παράγει ετησίως σχεδόν 180 κιλά απορριμμάτων συσκευασιών.

Μείωση εξάρτησης από τις πρώτες ύλες

Ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται και μαζί του, η ζήτηση για πρώτες ύλες. Ωστόσο, οι πηγές εφοδιασμού σημαντικών πρώτων υλών είναι περιορισμένες.

Η πεπερασμένη διάθεση πρώτων υλών σημαίνει επίσης ότι ορισμένες χώρες της ΕΕ εξαρτώνται από άλλες για την κάλυψη των αναγκών τους. Σύμφωνα με την Eurostat, η ΕΕ εισάγει το 50% περίπου των πρώτων υλών που καταναλώνει.

Η συνολική αξία των εμπορικών συναλλαγών (εισαγωγές και εξαγωγές πρώτων υλών) μεταξύ της ΕΕ και του υπόλοιπου κόσμου έχει σχεδόν τριπλασιαστεί από το 2002, με τις εξαγωγές να αυξάνονται ταχύτερα από τις εισαγωγές. Παρόλα αυτά, η ΕΕ εξακολουθεί να εισάγει περισσότερα από όσα εξάγει, με αποτέλεσμα να σημειώσει εμπορικό έλλειμμα ύψους 35,5 δισ. ευρώ το 2021.

Η ανακύκλωση πρώτων υλών μετριάζει τους κινδύνους που σχετίζονται με την προσφορά, όπως η αστάθεια τιμών, η διαθεσιμότητα και η εξάρτηση από τις εισαγωγές.

Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τις κρίσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες απαιτούνται για την παραγωγή τεχνολογιών που είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη κλιματικών στόχων, όπως οι μπαταρίες και οι ηλεκτρικοί κινητήρες. (7)

1.3 Πράσινη Χημεία

Οι απόψεις για τη θέση της χημείας στον σύγχρονο κόσμο δίστανται, από τη μία πλευρά όσοι ασχολούνται με την επιστήμη και τη βιομηχανία της χημείας επευφημούν τα επιτεύγματά της και από την άλλη υπάρχει μεγάλος αριθμός ανθρώπων που αντιμετωπίζουν με φόβο τη χημεία και τα χημικά προϊόντα, αποφεύγοντας όσο το δυνατόν περισσότερο ότι έχει σχέση μαζί τους. (8)

Η Πράσινη Χημεία ορίζεται ως «ο σχεδιασμός χημικών προϊόντων και διαδικασιών για τη μείωση ή την εξάλειψη της χρήσης και της παραγωγής επικίνδυνων ουσιών». Αυτός ο ορισμός και η έννοια της Πράσινης Χημείας διατυπώθηκαν για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1990 πριν από σχεδόν 20 χρόνια.

Στα χρόνια που πέρασαν, υπήρξε διεθνής υιοθέτηση που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κυριολεκτικά εκατοντάδων προγραμμάτων και κυβερνητικών πρωτοβουλιών για την Πράσινη Χημεία σε όλο τον κόσμο με αρχικά κορυφαία προγράμματα που βρίσκονται στις ΗΠΑ, το Ηνωμένο Βασίλειο και την Ιταλία. Αυτά έχουν διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην ενημέρωση του βιώσιμου σχεδιασμού. Σημαντικά πρώιμα προγράμματα περιλαμβάνουν τα Προεδρικά Βραβεία Πράσινης Χημείας των ΗΠΑ που ιδρύθηκαν το 1995, το Ινστιτούτο Πράσινης Χημείας που ιδρύθηκε το 1997, και τη δημοσίευση του πρώτου τόμου του πλέον καθιερωμένου περιοδικού Green Chemistry της Βασιλικής Εταιρείας Χημείας το 1999.

Η πιο σημαντική πτυχή της Πράσινης Χημείας είναι η έννοια του σχεδιασμού. Το σχέδιο είναι μια δήλωση της ανθρώπινης πρόθεσης και δεν μπορεί κανείς να κάνει σχέδιο τυχαία. Περιλαμβάνει καινοτομία, προγραμματισμό και συστηματική σύλληψη. Οι Δώδεκα Αρχές της Πράσινης Χημείας είναι «κανόνες σχεδιασμού» που βοηθούν τους χημικούς να επιτύχουν τον σκόπιμο στόχο της βιωσιμότητας. Η Πράσινη Χημεία χαρακτηρίζεται από προσεκτικό σχεδιασμό της χημικής σύνθεσης και του μοριακού σχεδιασμού για τη μείωση των δυσμενών συνεπειών. Μέσω του κατάλληλου σχεδιασμού μπορεί κανείς να επιτύχει συνέργειες - όχι απλώς συμβιβασμούς.

Η προσέγγιση της Πράσινης Χημείας προσπαθεί να επιτύχει βιωσιμότητα σε μοριακό επίπεδο. Λόγω αυτού του στόχου, δεν αποτελεί έκπληξη ότι έχει εφαρμοστεί σε όλους τους κλάδους της βιομηχανίας. Από την αεροδιαστημική, το αυτοκίνητο, τα καλλυντικά, τα ηλεκτρονικά, την ενέργεια, τα προϊόντα οικιακής χρήσης, τα φαρμακευτικά προϊόντα μέχρι τη γεωργία, υπάρχουν εκατοντάδες παραδείγματα επιτυχημένων εφαρμογών βραβευμένων, οικονομικά ανταγωνιστικών τεχνολογιών.

Η έννοια της Πράσινης Χημείας είχε αυτόν τον μεγάλο αντίκτυπο λόγω του γεγονότος ότι ξεπερνά το ερευνητικό εργαστήριο μεμονωμένα και έχει αγγίξει τη βιομηχανία, την εκπαίδευση, το περιβάλλον και το ευρύ κοινό. Ο τομέας της Πράσινης Χημείας έχει αποδείξει πώς οι χημικοί μπορούν να σχεδιάσουν προϊόντα και διαδικασίες επόμενης γενιάς, έτσι ώστε να είναι κερδοφόρα ενώ είναι καλά για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Ακολουθώντας τον επιστημονικό ενθουσιασμό της Πράσινης Χημείας, οι διδακτικές πρωτοβουλίες, η κρατική χρηματοδότηση και η ίδρυση Ερευνητικών Κέντρων Πράσινης Χημείας έχουν πολλαπλασιαστεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Πολλά πανεπιστήμια προσφέρουν πλέον μαθήματα Πράσινης Χημείας και Πράσινης

Μηχανικής. Ορισμένα ιδρύματα προσφέρουν πτυχία στον τομέα. Η κρατική χρηματοδότηση έχει επίσης αυξηθεί σε πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο. (9)

1.3.1 Οι 12 Αρχές της Πράσινης Χημείας

Οι 12 αρχές της πράσινης χημείας είναι (8):

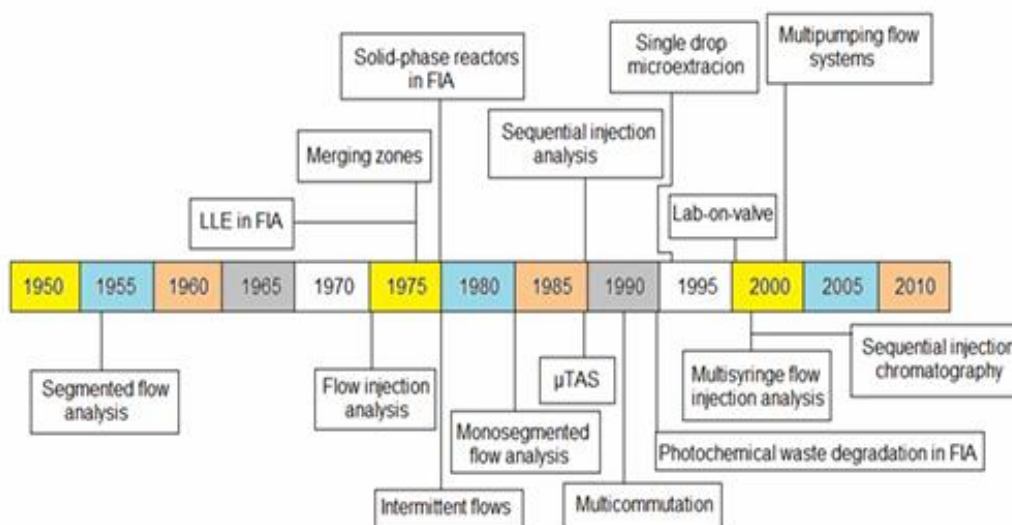
1. Πρόληψη: Όλες οι χημικές πρακτικές που ακολουθούνται σήμερα παράγουν επικίνδυνα και τοξικά απόβλητα. Η Πράσινη Χημεία θεωρεί ότι άμεση προτεραιότητα έχει το να προλαμβάνουμε την παραγωγή επικίνδυνων αποβλήτων, σε αντίθεση με το να κατεργαζόμαστε ή να καθαρίζουμε τα απόβλητα, αφού σχηματιστούν, με διάφορες χημικές πρακτικές.
2. Αποδοτικότερη Χρήση των Συνθετικών Μεθόδων (Οικονομία Ατόμων): Οι μέθοδοι χημικής σύνθεσης πρέπει να σχεδιάζονται έτσι ώστε όλα τα άτομα των αντιδρώντων ή όσον το δυνατόν περισσότερα, να συμμετέχουν στο τελικό προϊόν, ώστε να μην σχηματίζονται υπολείμματα που πρέπει να προστεθούν στα απόβλητα.
3. Λιγότερο επικίνδυνες χημικές συνθέσεις: Σε όσες συνθέσεις είναι εφικτό, ο σχεδιασμός των συνθετικών μεθόδων πρέπει να γίνεται με τρόπο τέτοιο ώστε να χρησιμοποιούνται και να παράγονται χημικές ουσίες που έχουν ελάχιστη ή καθόλου τοξικότητα στον άνθρωπο και στο περιβάλλον.
4. Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων: Τα χημικά προϊόντα πρέπει να σχεδιάζονται, έτσι ώστε να είναι αποτελεσματικά για τον σκοπό που σχεδιάστηκαν και για πρακτικές εφαρμογές. Απαιτείται ελαχιστοποίηση της τοξικότητάς τους για τον άνθρωπο και για το περιβάλλον.
5. Ασφαλέστεροι διαλύτες και βοηθητικά μέσα: Η χρήση διαλυτών να αποφεύγεται σε όσο το δυνατόν περισσότερες τεχνικές ή όπου χρησιμοποιούνται να είναι αβλαβείς. Επίσης, οι βοηθητικές χημικές ουσίες και τα υλικά που χρησιμοποιούνται να είναι όσο το δυνατόν ασφαλέστερα για τους εργαζομένους και το περιβάλλον.
6. Σχεδιασμός για ενεργειακή αποτελεσματικότητα: Οι χημικοί πρέπει να λαμβάνουν υπόψη τους στις διάφορες τεχνικές τον παράγοντα εξοικονόμησης ενέργειας. Απαιτείται μείωση της απαιτούμενης ενέργειας στις διάφορες χημικές διεργασίες και όπου είναι δυνατόν οι συνθέσεις να γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στην ατμοσφαιρική πίεση.
7. Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών: Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στις χημικές διεργασίες πρέπει να είναι μη τοξικές και κυρίως ανανεώσιμες για να επικρατεί ή μείωση της χρήσης των μη ανανεώσιμων πλουτοπαραγωγικών πηγών (μέταλλα, καύσιμα, πρώτες ύλες, κ.λπ.).
8. Μείωση ενδιάμεσων παραγώγων: Οι χημικοί πρέπει να επιδιώκουν μείωση της άσκοπης παραγωγοποίησης (όπως προστατευτικές ομάδες, προστασία – αποπροστασία, προσωρινές τροποποιήσεις φυσικών και/ή χημικών διεργασιών). Οι πρακτικές αυτές πρέπει να ελαχιστοποιηθούν ή να αποφεύγονται, διότι τα στάδια αυτά απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και δημιουργούν απόβλητα.

9. Κατάλυση – Χρήση καταλυτικών αντιδραστηρίων: Οι χημικοί πρέπει να επιδιώκουν τη χρήση καταλυτικών αντιδραστηρίων, κατά το δυνατόν εκλεκτικά, γιατί υπερτερούν των αντιδραστηρίων που επιβάλλει η στοιχειομετρία της αντίδρασης.

10. Σχεδιασμός προϊόντων που αποικοδομούνται εύκολα: Τα προϊόντα που παράγονται κατά τις χημικές διεργασίες πρέπει να αποικοδομούνται στο περιβάλλον προς μη τοξικά προϊόντα σε αντίθεση με τα σημερινά προϊόντα που διατηρούνται ανέπαφα για μεγάλο χρονικό διάστημα.

11. Ανάλυση σε πραγματικό χρόνο για την πρόληψη της ρύπανσης: Οι αναλυτικές μεθοδολογίες χρειάζονται περαιτέρω ανάπτυξη στην κατεύθυνση της παρακολούθησης μιας διεργασίας σε πραγματικό χρόνο, που θα επιτρέπουν τον έγκαιρο έλεγχο των διεργασιών πριν από τον σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.

12. Πρακτικές ασφαλέστερης χημείας για την πρόληψη ατυχημάτων: Οι χρησιμοποιούμενες και παραγόμενες ουσίες και οι τεχνικές σε μια χημική διεργασία πρέπει να επιλέγονται, έτσι ώστε να υπάρχει ελάχιστη πιθανότητα χημικών ατυχημάτων, συμπεριλαμβανομένων των εκπομπών, των εκρήξεων και της ανάφλεξης.



Εικόνα 1.3 Εξέλιξη της πράσινης χημείας (Boaventura, 2011)

1.4 Η εξέλιξη της Πράσινης Χημείας

Η πράσινη χημική σύνθεση εστιάζει στις χημικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούν αντιδραστήρια περισσότερο ευνοϊκά προς το περιβάλλον ή διεξάγονται σε πιο ήπια αντίδραση.

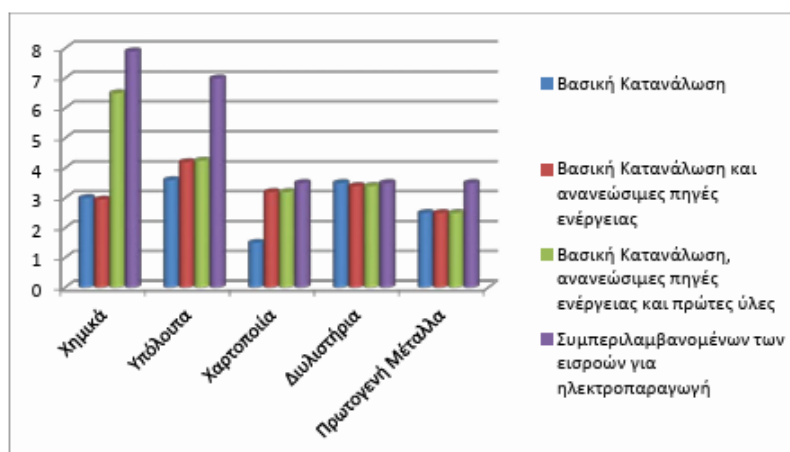
Η βιοκατάλυση και η βιοσύνθεση των χημικών ουσιών έχουν τη δυνατότητα να επιτρέπουν τη σύνθεση υπό φιλικές συνθήκες προς το περιβάλλον με ταυτόχρονη επίτευξη υψηλής εξειδίκευσης και απόδοσης. Αυτά τα συστήματα μπορούν να χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες καθώς και υλικά που μετατρέπονται από χαμηλής ή και αρνητικής οικονομικής αξίας σε καύσιμα ή και σε χημικές ουσίες με υψηλότερη αξία.

Χρησιμοποιώντας καταλυτικά αντιδραστήρια δημιουργούνται ευκαιρίες για την αύξηση της επιλεκτικότητας και τη χρήση εναλλακτικών συνθηκών αντίδρασης.

Η ανάπτυξη και η αξιοποίηση των φιλικότερων για το περιβάλλον διαλυτών και μη-διαλυτών συστημάτων που μειώνουν ή εξαλείφουν την χρήση τοξικών ή επικίνδυνων για το περιβάλλον διαλυτών έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον. Τα πλεονεκτήματα των πράσινων διαλυτών μπορεί να διευρυνθούν ώστε να περιλαμβάνουν την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση των συνθηκών αντίδρασης που μπορούν να βοηθήσουν στη μεγιστοποίηση της απόδοσης της παραγωγής και την ελαχιστοποίηση χρήσης της ενέργειας.

Νέες πρώτες ύλες στην Βιομηχανία

Μία από τις αρχές της πράσινης χημείας είναι ότι οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες πηγές, και να μην καταστρέφουν, όταν αυτό είναι τεχνικώς και οικονομικώς εφικτό. Αυτή η αρχή είναι κρίσιμη στη χημική βιομηχανία, όπου η επιλογή των πρώτων υλών, υπαγορεύει ένα μεγάλο μέρος των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των μελλοντικών προϊόντων που προέρχονται από την πρώτη ύλη. (8)



Εικόνα 1.4 Χρήση ενέργειας από τη χημική βιομηχανία και άλλους κλάδους. (Anastas – Warner, 2000)

Γνωρίζουμε ότι η πετροχημική βιομηχανία είναι ο πυρήνας πρώτων υλών για τη χημική βιομηχανία, αλλά και των 20 – 25000 χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στην έρευνα (πανεπιστήμια, ερευνητικά κέντρα, ινστιτούτα και εργαστήρια αναλύσεων). Η αλλαγή αυτή όμως πρέπει να λάβει υπόψη τις οικονομικές παραμέτρους, την ενεργειακή κατανάλωση, τα στάδια σύνθεσης, τα απόβλητα, τους καθαρισμούς, την ποιότητα και τοξικότητα προϊόντων με απώτερο σκοπό τη ρύπανση ευαίσθητων οικοσυστημάτων.

Η Πράσινη Χημεία προτείνει:

Ανανεώσιμες πρώτες ύλες: Οι πρώτες ύλες πρέπει να είναι ανανεώσιμες. Η δεύτερη ιδιότητα που ενδιαφέρει την Πράσινη Χημεία είναι η χαμηλότερη τοξικότητα ώστε να ανταποκρίνεται στην προστασία των εργαζομένων και του περιβάλλοντος. Η χημική βιομηχανία πρέπει να αναζητήσει προοδευτικά νέες πρώτες ύλες. Προτείνεται λοιπόν στροφή προς βιολογικές πρώτες ύλες σε αντίθεση με τις πρώτες ύλες της πετροχημικής βιομηχανίας. Είναι γνωστό σε όλους ότι αυτό δεν είναι εύκολο ούτε πολλές φορές εφικτό. Στον τομέα αυτό όμως έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος και ορισμένες βιομηχανίες χρησιμοποιούν εναλλακτικές και ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών.

Βιομάζα ως πρώτη ύλη και Βιοκαύσιμα: Τις τελευταίες δεκαετίες πολλές αγροτικές και κτηνοτροφικές παραγωγικές διεργασίες καταλήγουν να παράγουν τεράστιες ποσότητες φυτικών και ζωικών αποβλήτων βιολογικής προέλευσης. Η βιομάζα με κατάλληλη κατεργασία μπορεί να συνεισφέρει στην παραγωγή πρώτων χημικών υλών (biomaterials) στη χημική βιομηχανία.

Βιοαποικοδόμηση της βιομάζας: Η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας (βιοαέριο). Επίσης με φυσικές και χημικές διεργασίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοντήζελ). Το 2005 η εκμετάλλευση της βιομάζας συνεισέφερε περίπου, το 19% της παγκόσμιας παραγωγής ενέργειας. Ενώ τα βιολογικά καύσιμα αντιστοιχούν, περίπου, στο 4% της βενζίνης που καταναλώνεται στα οχήματα. (9)

Κεφάλαιο 2° Βιομάζα

2.1 Βιομάζα

Σύμφωνα με την Οδηγία 2018/2001/EK, ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων ή υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης, από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοπονία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας. Βιομάζα λέγεται επίσης το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων. Ουσιαστικά, η βιομάζα αποτελεί την ύλη που έχει άμεση ή έμμεση βιολογική (οργανική) προέλευση.

Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Με τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, τα φυτά μετασχηματίζουν την ηλιακή ενέργεια σε βιομάζα. Οι ζωικοί οργανισμοί αυτή την ενέργεια την προσλαμβάνουν με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα, μετά την επεξεργασία και τη χρήση της. Είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας γιατί στην πραγματικότητα είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση.

Η βιομάζα είναι η πιο παλιά και διαδεδομένη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ο πρωτόγονος άνθρωπος, για να ζεσταθεί και να μαγειρέψει, χρησιμοποίησε την ενέργεια (θερμότητα) που προερχόταν από την καύση των ξύλων, που είναι ένα είδος βιομάζας. Αλλά και μέχρι σήμερα, κυρίως οι αγροτικοί πληθυσμοί, τόσο της Αφρικής, της Ινδίας και της Λατινικής Αμερικής, όσο και της Ευρώπης, για να ζεσταθούν, να μαγειρέψουν και να φωτιστούν χρησιμοποιούν ξύλα, φυτικά υπολείμματα (άχυρα, πριονίδια, άχρηστους καρπούς ή κουκούτσια κ.ά.) και ζωικά απόβλητα (κοπριά, λίπος ζώων, άχρηστα αλιεύματα κ.ά.). Όλα τα παραπάνω υλικά, που άμεσα ή έμμεσα προέρχονται από τον φυτικό κόσμο, αλλά και το μεγαλύτερο μέρος από τα αστικά απορρίμματα (υπολείμματα τροφών, χαρτί κ.ά.) των πόλεων και των βιομηχανιών, μπορούμε να τα μετατρέψουμε σε ενέργεια.

Η ενέργεια της βιομάζας (βιοενέργεια ή πράσινη ενέργεια) είναι δευτερογενής ηλιακή ενέργεια. Η ηλιακή ενέργεια μετασχηματίζεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης. Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, είναι το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα, που είναι άφθονα στη φύση.

Η μόνη φυσικά ευρισκόμενη πηγή ενέργειας με άνθρακα που τα αποθέματά της είναι ικανά ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο των ορυκτών καυσίμων, είναι η βιομάζα. Αντίθετα από αυτά, η βιομάζα είναι ανανεώσιμη καθώς απαιτείται μόνο μια σύντομη χρονική περίοδος για να αναπληρωθεί ό,τι χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας. Εν γένει, για τις διάφορες τελικές χρήσεις υιοθετούνται διαφορετικοί όροι. Έτσι, ο όρος "βιοισχύς" περιγράφει τα συστήματα που χρησιμοποιούν πρώτες ύλες βιομάζας αντί των συνήθων ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο, άνθρακα) για ηλεκτροπαραγωγή, ενώ ως "βιοκαύσιμα" αναφέρονται κυρίως τα υγρά καύσιμα μεταφορών που υποκαθιστούν πετρελαϊκά προϊόντα, π.χ. βενζίνη, ντίζελ κ.α..

Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας είναι ότι είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ότι παρέχει ενέργεια αποθηκευμένη με χημική μορφή. Η αξιοποίηση της μπορεί να γίνει με μετατροπή της σε μεγάλη ποικιλία προϊόντων, με διάφορες μεθόδους και τη χρήση σχετικά απλής τεχνολογίας. Σαν πλεονέκτημά της καταγράφεται και το ότι κατά την παραγωγή και τη μετατροπή της δεν δημιουργούνται οικολογικά και περιβαλλοντολογικά προβλήματα. Από την άλλη, σαν μορφή ενέργειας η βιομάζα χαρακτηρίζεται από πολυμορφία, χαμηλό ενεργειακό περιεχόμενο, σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα, λόγω χαμηλής πυκνότητας ή υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, εποχικότητα, μεγάλη διασπορά, κλπ. Τα χαρακτηριστικά

αυτά συνεπάγονται πρόσθετες, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα, δυσκολίες στη συλλογή, μεταφορά και αποθήκευσή της. Σαν συνέπεια το κόστος μετατροπής της σε πιο εύχρηστες μορφές ενέργειας παραμένει υψηλό.

Εντούτοις, η έρευνα και η τεχνολογική πρόοδος που έχει πραγματοποιηθεί τα τελευταία 10 χρόνια έχουν καταστήσει τις τεχνολογίες ενεργειακής μετατροπής της βιομάζας εξαιρετικά ελκυστικές σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι προοπτικές, μάλιστα, της βιοενέργειας καθίστανται διαρκώς μεγαλύτερες και πιο ελπιδοφόρες. Στις πιο προηγμένες οικονομικά χώρες, αναμένεται να καλύπτει σημαντικό τμήμα της ενεργειακής παραγωγής μελλοντικά. (10)

Βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά

Τα συσσωματώματα είναι μικροί κύλινδροι διαμέτρου 60-80 mm με μήκος περίπου 100 mm και χρώμα εξαρτώμενο από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους.

- Θερμογόνος δύναμη 17 GJ/tn
- ανά kg 4,7 kWh/kg
- ανά m³ 3.077 kWh/m³
- Περιεχόμενη υγρασία 8%
- Φαινόμενη πυκνότητα 650 kg/m³
- Στάχτη 0,5%

2.2 Κατηγορίες βιομάζας με κριτήριο την πηγή προέλευσης

Οι κυριότερες κατηγορίες βιομάζας με κριτήριο την πηγή προέλευσής τους είναι (Κορωνάιος, 2012):

α. Τα κτηνοτροφικά απόβλητα, ήτοι τα λύματα των ζώων, τα κατάλοιπα σφαγείων και το τυρόγαλο, τα οποία περιέχουν δεσμευμένη ενέργεια στα μόρια τους, την οποία μπορούν να χρησιμοποιήσουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό διάφοροι μικροοργανισμοί για την ικανοποίηση των αναγκών μεταβολισμού τους. Υπό αναερόβιες συνθήκες, πραγματοποιείται παραγωγή βιοαερίου με σύσταση 60 - 70 % CH₄, CO₂ 30 - 40 %, 1 - 3 % H₂, 0,5 - 1 O₂ %, 1 - 5 % ίχνη άλλων αερίων και θερμογόνο δύναμη 4.500 - 7.000 kcal/m³. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ρύπανσης από τα κτηνοτροφικά απόβλητα και την παραγωγή ενός καυσίμου με απλή τεχνολογία, το οποίο, όμως, έχει μικρή ελαστικότητα στην κάλυψη των απαιτήσεων της ζήτησης και είναι κατάλληλο μόνο για τοπική χρήση.

β. Η δασική βιομάζα, ήτοι τα καυσόξυλα και τα ξυλοκάρβουνα, η οποία αποτελούσε βασική πηγή ενέργειας για την ανθρωπότητα μέχρι τα μέσα του περασμένου αιώνα. Η θερμοαντική αξία της δασικής βιομάζας εξαρτάται από το ποσοστό άνθρακα στα διάφορα είδη της, ενώ μειώνεται από την περιεχόμενη υγρασία. Η θερμογόνος δύναμη του ξύλου ανά μονάδα βάρους είναι χαμηλή σε σύγκριση με την αντίστοιχη των ορυκτών καυσίμων. Η χρήση του ξύλου ως πηγή ενέργειας δυσχεραίνεται από ζητήματα που οφείλονται στη διασπορά και στη μικρή πυκνότητά του, στα κόστη της συλλογής και μεταφοράς του. Παρόλο αυτά, το ξύλο, ως προϊόν της φωτοσύνθεσης, λειτουργεί ως το πιο αποδοτικό σύστημα συνεχούς δέσμευσης και αποθήκευσης ηλιακής ενέργειας, δηλαδή αποτελεί μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με την προϋπόθεση της αειφορικής διαχείρισης των δασών. Η παραγωγή του ξύλου δεν προκαλεί ρύπανση στο περιβάλλον, ενώ από την καύση του παράγεται μόνο νερό και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και μεγάλες ποσότητες στάχτης και αιθάλης, οι οποίες μπορούν να δεσμευτούν μέσω ειδικών συλλεκτών/συσκευών καθαρισμού των καυστήρων. Την τελευταία δεκαετία παρόλο που καταβάλλονται προσπάθειες για την ανάπτυξη

τεχνολογιών μετατροπής της δασικής βιομάζας σε βιοκαύσιμα με βελτιωμένες ιδιότητες, η απευθείας καύση της συνεχίζει να εφαρμόζεται σε μεγάλη κλίμακα.

γ. Τα γεωργικά παραπροϊόντα, ήτοι τα παραπροϊόντα συγκομιδής (π.χ. άχυρα από τα σιτηρά, κότσαρα και στελέχη από το καλαμπόκι, φύλλα και στελέχη από το βαμβάκι, οι φούντες και τα στελέχη του καπνού, τα κλαδοδέματα των δέντρων, το ελαιοπυρηνόξυλο και οι κληματίδες) και τα παραπροϊόντα γεωργικών βιομηχανιών (π.χ. πολτοί, πυρήνες, φλοιοί). Η σημερινή αξιοποίηση των γεωργικών παραπροϊόντων είναι ελάχιστη, εάν και η ενεργειακή τους μετατροπή κρίνεται αρκετά αξιόλογη. Σύμφωνα με τη γεωργική πρακτική, τα παραπροϊόντα της συγκομιδής συνήθως επιστρέφονται στο έδαφος, καίγονται ή αφήνονται να αποσυντεθούν ή να χρησιμοποιηθούν ως απόθεμα βοσκής. Παρόλο αυτά, θα μπορούσαν με κατάλληλη επεξεργασία να μετατραπούν σε υγρά καύσιμα ή με την καύση/αεριοποίηση να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.

δ. Τα αστικά απορρίμματα, ήτοι τα στερεά απορρίμματα οικιακής προέλευσης, εμπορίου, βιοτεχνίας, αλλά και οικονομικών δραστηριοτήτων σε ένα πολεοδομικό συγκρότημα. Τα αστικά απορρίμματα περιλαμβάνουν ποικίλα ετερογενή υλικά. Η σύνθεσή τους μεταβάλλεται εποχιακά και ημερησίως, ενώ είναι άμεσα εξαρτώμενη και με το βιοτικό επίπεδο, την οικονομική δραστηριότητα μιας περιοχής και εν γένει της τεχνολογικής εξέλιξης της κοινωνίας από την οποία συλλέγονται. Ως εκ τούτου, βασικό κριτήριο για τον σχεδιασμό διαχείρισης και διάθεσης των απορριμμάτων αποτελεί η σύνθεση των απορριμμάτων και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Η ταξινόμηση των αστικών απορριμμάτων με βάση τα κυριότερα συστατικά τους είναι: χαρτί, γυαλί, μέταλλα, υφάσματα, πλαστικό, ζυμώσιμα (υπολείμματα τροφών), αδρανή (μπάζα), υπόλοιπα. Οι τεχνολογίες αξιοποίησης των απορριμμάτων περιλαμβάνουν την ανακύκλωση, την καύση, την πυρόλυση, την παραγωγή RDF, ανάκτηση ενέργειας από τα αέρια χώρων ταφής απορριμμάτων, η παραγωγή βελτιωτικών εδάφους (λιπασματοποίηση), ολοκληρωμένα συστήματα που συνδυάζουν όλα τα προαναφερόμενα.

2.3 Πλεονεκτήματα Βιομάζας

1. Η καύση της βιομάζας έχει μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) δεν συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου - επειδή οι ποσότητες του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) που απελευθερώνονται κατά την καύση της βιομάζας δεσμεύονται πάλι από τα φυτά για τη δημιουργία της βιομάζας.
2. Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στη βιομάζα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου (SO_2) που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.
3. Εφόσον η βιομάζα είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, η αξιοποίησή της σε ενέργεια συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα και βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στην εξοικονόμηση του συναλλάγματος.
4. Η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μια περιοχή, αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών (διάφορα είδη ελαιοκράμβης, σόργο, καλάμι, κενάφ) τη δημιουργία εναλλακτικών αγορών για τις παραδοσιακές καλλιέργειες (ηλίανθος κ.ά.), και τη συγκράτηση του πληθυσμού στις εστίες τους, συμβάλλοντας έτσι στην κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη της περιοχής. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων έχει θετικά

αποτελέσματα στον τομέα της απασχόλησης τόσο στον αγροτικό όσο και στον βιομηχανικό χώρο.

5. Είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας

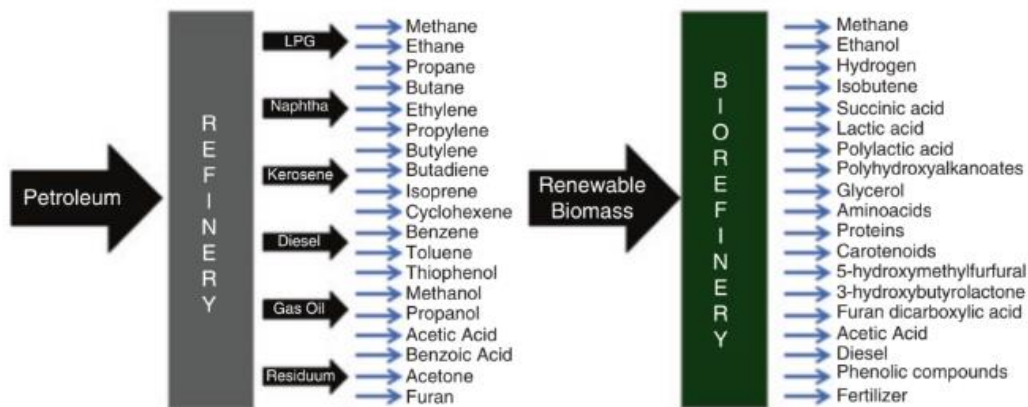
2.4 Μειονεκτήματα Βιομάζας

1. Ο αυξημένος όγκος και η μεγάλη περιεκτικότητα σε υγρασία, σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα δυσχεραίνουν την ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας.
2. Η μεγάλη διασπορά και η εποχιακή παραγωγή της βιομάζας δυσκολεύουν τη συνεχή τροφοδοσία με πρώτη ύλη των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
3. Με βάση τα παραπάνω παρουσιάζονται δυσκολίες κατά τη συλλογή, μεταφορά, και αποθήκευση της βιομάζας που αυξάνουν το κόστος της ενεργειακής αξιοποίησης.
4. Οι σύγχρονες και βελτιωμένες τεχνολογίες μετατροπής της βιομάζας απαιτούν υψηλό κόστος εξοπλισμού, συγκρινόμενες με αυτό των συμβατικών καυσίμων.

Κεφάλαιο 3^ο Βιοδυλιστήρια

3.1 Βιοδυλιστήρια

Τις τελευταίες δεκαετίες, η βιωσιμότητα έχει καταστεί βασικό ζήτημα. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αυξημένη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση και στη μείωση των αποθεμάτων ορυκτών καυσίμων και φυσικών πόρων, σε συνδυασμό με τα κοινωνικά οφέλη ενός λιγότερο μολυσμένου περιβάλλοντος. Το αποτέλεσμα αυτής της εστίασης στη βιωσιμότητα είναι η συνεχής ανάπτυξη ενός ευρέος φάσματος τεχνολογιών για την αξιοποίηση (αποκατάσταση αποβλήτων σε συνδυασμό με την ανάκτηση προϊόντων υψηλής αξίας) των βιομηχανικών ρευμάτων αποβλήτων, πολλές εκ των οποίων βασίζονται βασικά σε μικροβιακές διεργασίες. Επιπλέον, η χρήση ενός αποβλήτου ως πηγή υλικού θα μειώσει το συνολικό κόστος της μονάδας. Οι βιολογικές επεξεργασίες έχουν διαδραματίσει κεντρικό ρόλο στις στρατηγικές αξιοποίησης αποβλήτων σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών και εφαρμογών. Η προσέγγιση αυτή έχει προχωρήσει σημαντικά τα τελευταία χρόνια μέσω της εκτεταμένης έρευνας και της βελτιωμένης κατανόησης των μικροβιακών διεργασιών. Η αυξημένη χρήση αυτών των τεχνολογιών οδήγησε σε ένα νέο και αναδυόμενο τομέα - τη βιομηχανική βιοδιύλιση. Η ανάπτυξη αυτή υποστηρίχθηκε από κοινού με την πρόοδο άλλων φυσικών και χημικών τεχνολογιών (Rocha et al. 2015- Safari et al. 2017). Αυτοί οι διαφορετικοί συνδυασμοί οδηγούν σε μεγαλύτερη δυναμικότητα του συστήματος επεξεργασίας. Μέχρι σήμερα, έχει μελετηθεί ένα τεράστιο φάσμα βιομηχανικών αποβλήτων που μπορούν να αξιοποιηθούν για παραγωγή ενέργειας, πράσινων χημικών ουσιών και υλικών ενώσεων (Xie et al. 2012, Fava et al. 2015) για σκοπούς βιοδιύλισης. Από την άποψη της βιωσιμότητας, η έννοια της βιοδιύλισης αποσκοπεί στην επίτευξη μηδενικής παραγωγής αποβλήτων και μια κυκλική οικονομία, χρησιμοποιώντας τα υπολειμματικά απόβλητα ως πρώτη ύλη. Απαραίτητη προϋπόθεση αυτής της έννοιας βιοδιύλισης είναι η συνεχής διαθεσιμότητα από πόρους βιομάζας. Για να επιτευχθεί αυτό, είναι ζωτικής σημασίας η βιομάζα να είναι διαθέσιμη καθ' όλη τη διάρκεια του έτους ή να μπορεί να αποθηκευτεί διατηρώντας τα χαρακτηριστικά της. Διαφορετικά, οι εποχιακές διακυμάνσεις θα οδηγήσουν σε αναποτελεσματική επεξεργασία. Επί του παρόντος, πολλά εργαστήρια και βιομηχανικές εταιρείες βελτιώνουν και εφαρμόζουν την έννοια της βιοδιύλισης η οποία μπορεί να υποκαταστήσει τα παράγωγα υλικά του πετρελαίου. Η έννοια του βιοδυλιστηρίου είναι ανάλογη με την έννοια του παραδοσιακού δυλιστηρίου πετρελαίου με την κλασματοποίηση της βιομάζας σε μια σειρά προϊόντων όπως χημικά δομικά στοιχεία, βιοϋλικά ή βιοκαύσιμα. Ο όρος "βιοδυλιστήριο" ή "πράσινο βιοδυλιστήριο" χρησιμοποιείται ευρέως. Μερικές φορές είναι δύσκολο να τραβήξει κανείς μια γραμμή μεταξύ των βιομηχανικών που χρησιμοποιούν μια βιολογική διεργασία και μια μονάδα βιοδυλιστηρίου από μόνη της. (11)



Εικόνα 3.1 Επισκόπηση των προϊόντων και των χημικών ενώσεων που μπορούν να παραχθούν σε ένα παραδοσιακό διυλιστήριο με βάση το πετρέλαιο και σε μια μονάδα βιοδιύλισης.

3.2 Ορισμός βιοδιυλιστηρίου

Στη δεκαετία του 1990, εμφανίστηκε ο όρος «βιοδιυλιστήρια» για να ορίσει τις εγκαταστάσεις που ασχολούνται με τη μεταποίηση διαφορετικών πόρων προέλευσης βιομάζας. Σύμφωνα με τον πιο συχνά αναφερόμενο ορισμό που προτείνεται από το Εθνικό Εργαστήριο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας των Η.Π.Α. (NREL ΗΠΑ), «Βιοδιυλιστήριο είναι μια εγκατάσταση που ενσωματώνει διεργασίες και εξοπλισμό μετατροπής βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων, ενέργειας και χημικών ουσιών προστιθέμενης αξίας από βιομάζα. Το βιοδιυλιστήριο είναι ανάλογο με το σημερινό διυλιστήριο πετρελαίου, το οποίο παράγει πολλαπλά καύσιμα και προϊόντα από πετρέλαιο» (Grosser and Neczaj, 2022). Οι πιο συνηθισμένοι ορισμοί για τα βιοδιυλιστήρια είναι:

- NREL: Βιοδιυλιστήριο είναι μια εγκατάσταση που ενσωματώνει διεργασίες και εξοπλισμό μετατροπής βιομάζας για την παραγωγή καυσίμων, ενέργειας και χημικών ουσιών προστιθέμενης αξίας από βιομάζα. Το βιοδιυλιστήριο είναι ανάλογο με το σημερινό διυλιστήριο πετρελαίου, το οποίο παράγει πολλαπλά προϊόντα και καύσιμα από πετρέλαιο.
- US Department of Energy (DOE): Βιοδιυλιστήριο είναι μια συνολική έννοια μιας μονάδας επεξεργασίας όπου οι πρώτες ύλες βιομάζας μετατρέπονται σε ένα ευρύ φάσμα πολύτιμων προϊόντων.
- International Energy Agency (IEA): Η βιώσιμη επεξεργασία της βιομάζας σε ένα ευρύ φάσμα βιοβασισμένων προϊόντων (τρόφιμα, ζωοτροφές, χημικά υλικά) και βιοενέργεια (βιοκαύσιμα, ισχύς και/ή θερμότητα).
- Oak Ridge National Laboratory (US): Μια εγκατάσταση που επεξεργάζεται και μετατρέπει τη βιομάζα σε προστιθέμενης αξία προϊόντα, από βιοϋλικά έως βιοκαύσιμα όπως η αιθανόλη ή σημαντικές πρώτες ύλες για την παραγωγή χημικών.

Η έννοια του βιοδυλιστηρίου μπορεί να είναι ανάλογη με αυτή των δυλιστηρίων πετρελαίου, υπάρχουν, όμως, σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Στα δυλιστήρια πετρελαίου τα ορυκτά καύσιμα μετατρέπονται σε ενέργεια (π.χ. καύσιμα) και άλλα προϊόντα όπως χημικά, πλαστικά κ.λπ., ενώ στα βιοδυλιστήρια ένα ευρύ φάσμα βιοβασισμένων προϊόντων όπως είναι η βιοενέργεια, τα βιοχημικά, τα βιο-υλικά, τα τρόφιμα και οι ζωοτροφές παράγονται από πρώτες ύλες βιομάζας που προέρχονται από τη γεωργία, τις βιομηχανίες τροφίμων, τα αστικά απορρίμματα, βιομηχανίες χαρτιού και χαρτοπολτού, δάση και βιομηχανίες αμύλου. Πολύ συχνά ένα βιοδυλιστήριο συνδέεται με μια εγκατάσταση που μετασχηματίζει τη βιομάζα από τη γεωργία. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα τα βιοδυλιστήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν μια τεράστια ποικιλία υλικών ως πρώτη ύλη, συμπεριλαμβανομένων πολλών κατηγοριών βιο αποδομήσιμων αποβλήτων. Επομένως, ανεξάρτητα από τον τύπο των πρώτων υλών, διάφορες μηχανικές, βιοχημικές, χημικές και θερμοχημικές διεργασίες εμπλέκονται στην μετατροπή των πρώτων υλών σε χρήσιμα βιοπροϊόντα. Η τεχνολογία που θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης, αλλά και του τελικού προϊόντος που πρόκειται να ληφθεί.

3.3 Κατηγορίες βιοδυλιστηρίων

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, τα βιο-δυλιστήρια έχουν ταξινομηθεί σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ευελιξία και την γενιά των παραγόμενων προϊόντων (Γκανάτσιος, 2015 και Κακαβέλης, 2017):

α. Πρώτης γενιάς : έχουν σταθερές δυνατότητες παραγωγής, χρησιμοποιούν τα σιτηρά ως πρώτη ύλη, ενώ δεν έχουν καμία δυνατότητα μεταποίησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μονάδα ξηρής άλεσης σιτηρών που παράγει βιοαιθανόλη, καθώς επίσης ζωοτροφές και διοξείδιο του άνθρακα. Εν προκειμένω, η προσέγγιση αυτή δεν συμβάλλει στη βιώσιμη αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με τα βιοκαύσιμα, διότι αφενός μεν τίθενται σε κίνδυνο οι ανάγκες της παραγωγής τροφίμων, της χρήσης νερού και γης, αφετέρου δε οι υπολογισμοί εκπομπών αερίων συμβάλλουν σε ελάχιστη μείωση εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα ή και αρνητική σε σχέση με την παραγωγή με βάση τα ορυκτά καύσιμα, όταν υπολογιστούν επίσης, οι πτυχές της καλλιέργειας των φυτών, ήτοι η συγκομιδή, τα μηχανήματα, τα λιπάσματα και οι μεταφορές.

β. Δεύτερης γενιάς: χρησιμοποιούν μη εδωδιμες πρώτες ύλες, υποπροϊόντα ή απόβλητα και έχουν τη δυνατότητα για βιώσιμη παραγωγή ενέργειας αλλά και μια μεγάλης σειράς προϊόντων προστιθέμενης αξίας, ανάλογα με τη ζήτησή τους, τις τιμές, αλλά και τις συμβατικές υποχρεώσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μονάδα παραγωγής που χρησιμοποιεί την τεχνολογία υγρής άλεσης σιτηρών και έχει την ικανότητα να παράγει άμυλο, σιρόπι αραβοσίτου, αιθανόλη και αραβοσιτέλαιο. Ωστόσο, τα βιο-δυλιστήρια 2ης γενιάς έχουν τεχνολογικά-οικονομικά ζητήματα: ποικιλία σε πρώτη ύλη, υψηλό κόστος προηγμένων διαδικασιών και άλλες λειτουργικές ανησυχίες σε κάθε τύπο διαδικασίας.

γ. Τρίτης γενιάς : χρησιμοποιούν μίγματα ως πρώτη ύλη, όπως είναι τα ακατέργαστα ορυκτά υλικά, η υδάτινη βιομάζα (π.χ. μικροφύκη και άλγη), τα αστικά και γεωργικά απόβλητα και μπορούν να παράγουν μια σειρά προϊόντων προστιθέμενης αξίας με χρήση συνδυασμού τεχνολογιών. Τα τρίτης γενιάς βιοδυλιστήρια σε σχέση με τα αντίστοιχα της πρώτης και δεύτερης είναι πιο ευέλικτα στην παραγωγή των προϊόντων, καθώς χρησιμοποιούν ένα

πλήθος συνδυαστικών εφαρμόσιμων μεθόδων και αποδίδουν ενέργεια κατά τριάντα φορές περισσότερη ανά μονάδα έκτασης καλλιέργειών.

δ. Τέταρτης γενιάς : χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη φυτικά έλαια ώστε να παραχθεί βιο βενζίνη.

Επιπρόσθετα, τα βιο-διυλιστήρια ανάλογα με την πρώτη ύλη και την τεχνολογία βιοδιύλισης που χρησιμοποιούν ταξινομούνται σε έξι κατηγορίες (Γκανάτσιος, 2015):

1) Ολικού καρπού : χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη ακατέργαστα δημητριακά, όπως ρύζι, σιτάρι, καλαμπόκι, κ.ά., ξεκινούν με μηχανικό διαχωρισμό της βιομάζας σε διάφορα συστατικά, τα οποία βιοδιυλίζονται ξεχωριστά και παράγονται μια σειρά προϊόντων όπως γλυκόζη, βιοπλαστικά, τροφές και ζωοτροφές, πρόσθετα τροφίμων αλλά και βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βασική ύλη για τη σύνθεση βιοκαυσίμων και μεθανόλης με τη μέθοδο Fischer-Tropsch.

2) Πράσινα βιο-διυλιστήρια : χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη φυσικές πρώτες ύλες που προέρχονται από πράσινες φυτικές καλλιέργειες (γρασίδι, άγουρα δημητριακά, πράσινες συγκομιδές, κ.ά.) και απομονώνουν με την τεχνολογία υγρής κλασμάτωσης πράσινες χημικές ουσίες ή υγρά απόβλητα, με μορφή αποχυμωμένης συμπαγούς μάζας η οποία περιέχει εκτός από κυτταρίνη και άμυλο, πρωτεΐνες, ελεύθερα αμινοξέα, οργανικά οξέα, χρωστικές, ένζυμα, ορμόνες, άλλες οργανικές ουσίες και ανόργανα συστατικά. Η αποχυμωμένη συμπαγής μάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πράσινων pellets τροφοδοσίας, τα οποία Σελίδα 70 από 231 αποτελούν αρχική πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών και για την μετατροπή σε βιοκαύσιμα. Τα υπολείμματα της μετατροπής είναι κατάλληλα για την παραγωγή βιοαερίου σε συνδυασμό με την παραγωγή θερμικής ενέργειας και ηλεκτρισμού.

3) Λιγνοκυτταρινούχου τροφοδοσίας : χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη από ξυλεία και αστικά απόβλητα που περιέχουν ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη. Η πρώτη ύλη καθαρίζεται και διαχωρίζεται σε τρία βασικά χημικά κλάσματα μέσω χημικής ή ενζυματικής πέψης ή υδρόλυσης. Ειδικότερα, η ημικυτταρίνη και η κυτταρίνη μπορούν να απομονωθούν σε αλκαλικό ή θειώδες περιβάλλον και να μετατραπούν με υδρόλυση σε σάκχαρα (ξυλόζη, γαλακτόζη, γλυκόζη, αραβινόζη, μαννόζη), ενώ η λιγνίνη απομονώνεται με καταβύθιση με οξέα από διήθημα της κατεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας με 1% NaOH. Σημειώνεται ότι, ένα εργοστάσιο λιγνοκυτταρινούχου τροφοδοσίας μπορεί να παράγει ετησίως 180.000.000 τόνους βιοαιθανόλης και 323.000 τόνους φουρφουράλης με αρχική ημερήσια τροφοδοσία 40.000 τόνους. Επίσης, η βιοτεχνολογική αξιοποίηση της γλυκόζης μπορεί να δώσει βιοϋδρογόνο, μεθάνιο, προπανόλη και ακετόνη.

4) Θερμοχημικά βιο-διυλιστήρια : αποτελούνται από διασυνδεδεμένες λειτουργίες και βιοτεχνολογικές μετατροπές με σκοπό να μειωθεί το συνολικό κόστος λειτουργίας. Οι διεργασίες ενός θερμοχημικού βιοδιυλιστηρίου είναι η προεπεξεργασία της πρώτης ύλης, η τροφοδοσία, η μετατροπή με υδρόλυση ή πυρόλυση ή αεριοποίηση, ο καθαρισμός του προϊόντος και η μερική χρήση του παργόμενου προϊόντος για οικονομική ανεξαρτοποίηση λειτουργία της μονάδας. Η ανάπτυξη αυτής της κατηγορίας των βιο-διυλιστηρίων είναι μικρή εξαιτίας του υψηλού κόστους επένδυσης.

5) Διπλής πλατφόρμας : χρησιμοποιούν βιομάζα που περιέχει 75% υδατάνθρακες και μπορεί να τυποποιηθεί είτε σε μια ενδιάμεση βιοτεχνολογική πλατφόρμα μετατροπής των

σακχάρων σε μια ποικιλία προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, είτε να μετατραπεί θερμοχημικά σε μια πλατφόρμα παραγωγής συνθετικού αερίου και άλλων προϊόντων. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της κατηγορίας των βιο-διυλιστηρίων είναι η παραγωγή ενέργειας, καυσίμων και άλλων βιοπροϊόντων.

6) Θαλάσσια βιο-διυλιστήρια ή βιο-διυλιστήρια άλγεων : χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη τα μακροάλλα (θαλάσσια φύκια) και τα μικροάλλα (φυτοπλαγκτόν) για την παραγωγή μιας σειράς προϊόντων μέσα από την χρήση φωτοβιοαντιδραστήρων ή ανοιχτών υδατικών συστημάτων. Η βιομάζα ως πρώτη ύλη βιοδιύλισης, μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με τη σύστασή της σε σακαχαρούχο, αμυλούχο, λιγνοκυτταρινούχο (κυτταρίνη, λιγνίνη), άλλα (Γκανάτσιος, 2015). Επίσης, οι τέσσερις σημαντικότερες τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ευρέως στα βιο-διυλιστήρια είναι οι χημικές (π.χ. εστεροποίηση, υδρογόνωση, υδρόλυση, κ.ά.), μηχανικές και θερμομηχανικές, θερμοχημικές (αεριοποίηση, υδροθερμόλυση, πυρόλυση, κ.ά.) και οι βιοτεχνολογικές διεργασίες (αναερόβια χώνευση, αλκοολική ζύμωση, ζύμωση στερεάς κατάστασης, οξική ζύμωση, γαλακτική ζύμωση, βουτυρική ζύμωση, προπιονική ζύμωση). Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2021b), τα βιο-διυλιστήρια κατηγοριοποιήθηκαν πρόσφατα ανάλογα με την πρώτη ύλη βιοδιύλισης, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2-1, στον οποίο αναφέρονται, επίσης, τα ενδιάμεσα («platforms») και τελικά προϊόντα που παράγονται. Η μεγάλη τροποποίηση στην μέχρι σήμερα κατηγοριοποίηση των βιο-διυλιστηρίων στηρίζεται στο γεγονός ότι διαφοροποιείται η λιγνοκυτταρινική βιομάζα που παράγεται από δασικές εκτάσεις (δασοκομία) από αυτή που προέρχεται από τις καλλιεργήσιμες εκτάσεις και λιβάδια λαμβάνοντας υπόψη σχετικές πληροφορίες που συνδέονται με έννοιες όπως η χρήση γης, η αλλαγή χρήσης γης, η δασοκομία (LULUCF), καθώς και η αποτελεσματική διαχείριση προστατευόμενων περιοχών που συμβάλλουν στην καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής και στην αύξηση της βιοποικιλότητας. Οι τελευταίες αποτελούν τους βασικούς πυλώνες για την ευρωπαϊκή στρατηγική για τη βιοποικιλότητα 2030 και την Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία. Γενικά, η πρωτογενής βιομάζα προέρχεται από τεχνητή ή φυσική φωτοσύνθεση και είναι ικανή να συλλάβει και να αποθηκεύσει άνθρακα κατά την περίοδο ανάπτυξης. Επίσης, παράγεται για ειδική χρήση ή σκοπό και προέρχεται από δασικές, γεωργικές εκτάσεις, υδρόβια συστήματα ή εξειδικευμένους βιοαντιδραστήρες. Η δευτερογενής βιομάζα παράγεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, μετατροπής ή αποσύνθεσης πρωτογενούς βιομάζας και οργανικού υλικού, αποτελεί παράπλευρο προϊόν και εντάσσεται στην κατηγορία υπολειμμάτων που προέρχεται από τα βιομηχανικά οικοσυστήματα ή από τις αλυσίδες παραγωγής και κατανάλωσης.

Κεφάλαιο 4^ο Βιοπλαστικά

4.1 Βιοπλαστικά

Τα βιοπλαστικά είναι τα προερχόμενα από βιομάζα πλαστικά, ή από μονομερή που προέρχονται από βιομάζα. Παρόμοια με τα συμβατικά πλαστικά, τα βιοπλαστικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν με διάφορους τρόπους υπό κανονικές συνθήκες. Τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά είναι κατασκευασμένα είτε από φυσικές είτε από ορυκτές πηγές. Ο όρος «Βιοαποικοδομησιμότητα» ορίζεται ως προς τα χαρακτηριστικά του υλικού που μπορεί να αποικοδομηθεί μικροβιολογικά στα τελικά προϊόντα διοξειδίου του άνθρακα και νερού, και επομένως είναι απίθανο να παραμείνει στο περιβάλλον. Ως βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά ορίζονται τα υλικά των οποίων οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αλλοιώνονται και αποικοδομούνται πλήρως όταν εκτίθενται σε μικροοργανισμούς, σε διοξείδιο του άνθρακα όπως στις αερόβιες διεργασίες, μεθάνιο όπως σε αναερόβιες διεργασίες με συγκεκριμένο χρονικό όριο. Ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη αποσύνθεση εξαρτάται από το υλικό, τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία και η υγρασία και η θέση της αποσύνθεσης. Τα κομποστοποιήσιμα πλαστικά είναι μια ομάδα πλαστικών που μπορούν να αποικοδομηθούν από μικρόβια σε χούμο, με απουσία τοξικών μετάλλων. Τα κομποστοποιήσιμα πολυμερή θα πρέπει να είναι σύμφωνα με τα καθορισμένα πρότυπα. Υπάρχουν τρία διεθνή πρότυπα, δηλαδή τα EN 13432:2000, ISO 17088:2012 και ASTM D6400-12. Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 13432:2000, τουλάχιστον το 90% των κομποστοποιήσιμων πολυμερών πρέπει να μετατραπεί σε διοξείδιο του άνθρακα σε βιομηχανικές μονάδες κομποστοποίησης εντός περιόδου 6 μηνών. Επιπλέον, τα σωματίδια πρέπει να διασπαστούν σε υπολείμματα με διαστάσεις κάτω των 2 mm κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Γενικά, παράγονται από τα φυσικά πολυμερή που απαντώνται σε μικροοργανισμούς, φυτά και ζώα κ.λπ. Επιπλέον, μονομερή όπως η ζάχαρη, οι δισακχαρίτες και τα λιπαρά οξέα χρησιμοποιούνται επίσης ως βασικές πρώτες ύλες στην παραγωγή βιοπλαστικών, όπου οι ανανεώσιμοι πόροι τροποποιούνται και υποβάλλονται σε επεξεργασία σε πλαστικά με βάση τη βιολογική βάση. (12)

Επομένως, τα βιοπλαστικά παράγονται από βιολογικά συστήματα, π.χ. μικροοργανισμούς, φυτά και ζώα ή συντίθενται χημικά από βιολογικές πρώτες ύλες όπως το άμυλο, η κυτταρίνη και το γαλακτικό οξύ. Η μεγάλης κλίμακας παραγωγή και χρήση των βιοπλαστικών διατηρεί τους μη ανανεώσιμους πόρους ορυκτών καυσίμων και τα συναφή περιβαλλοντικά προβλήματα. Επιπλέον, προσφέρει πλεονεκτήματα όπως μείωση του αποτυπώματος άνθρακα και πρόσθετες επιλογές διαχείρισης απορριμμάτων μέσω χημικής και οργανικής ανακύκλωσης. Τα παγκόσμια προβλήματα ρύπανσης από πλαστικό θα επιλυθούν μέσω της βιοαποικοδομησιμότητας. Δυστυχώς, ορισμένοι τύποι βιοπλαστικών μπορεί να αφήσουν τοξικά υπολείμματα ως πλαστικά θραύσματα πίσω στο έδαφος, για παράδειγμα, κάποια ομάδα βιοπλαστικών θα αποικοδομηθεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αδιάκριτη απόρριψη των βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών στον ωκεανό μπορεί να προκαλέσει το θάνατο αρκετών θαλάσσιων οργανισμών, επειδή το θαλάσσιο περιβάλλον δεν θα πρόσφερε το κατάλληλο περιβάλλον για την υποβάθμιση. Ωστόσο, η εφαρμογή πρακτικών συλλογής, διαλογής και ανακύκλωσης αποτελεσματικά θα προσφέρει το όφελος της βελτιωμένης ανάκτησης πόρων κατά την απόρριψη των βιοπλαστικών. Επιπλέον παρουσιάζουν υψηλότερη μηχανική αντοχή και θερμική σταθερότητα που είναι πολύ παρόμοια με τα συμβατικά πλαστικά. Τα βιοπλαστικά είναι διαθέσιμα με μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων. Γενικά, τα προϊόντα βιοπλαστικών χρησιμοποιούνται ως τσάντες μεταφοράς, υπερ-απορροφητικά για πάνες και επεξεργασία λυμάτων, διάφορες εφαρμογές συσκευασίας, ιατρικά και οδοντικά εμφυτεύματα, προϊόντα τροφοδοσίας και υγιεινής και σάπια φύλλα

στη γεωργία. Παρόλο που τα βιοπλαστικά είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στα συμβατικά πλαστικά, δεν είναι οικονομικά αποδοτικά και ως εκ τούτου οι δυνατότητες τους δεν έχουν ακόμη αξιοποιηθεί. Ωστόσο, το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη βιώσιμη ανάπτυξη, η επιθυμία να μειωθεί η εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και η αλλαγή πολιτικών και νοοτροπιών στη διαχείριση των απορριμμάτων βελτιώνουν τη χρησιμότητα και τη διαθεσιμότητα των βιοπλαστικών. Επιπλέον, η συμπεριφορά και η ευαισθητοποίηση μεταξύ των καταναλωτών και των ερευνητικών ιδρυμάτων κλιμακώνουν επίσης την εμπορευματοποίηση νέων εφαρμογών για τα βιοπλαστικά παγκοσμίως (12).

4.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των βιοπλαστικών

Πλεονεκτήματα

Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν λόγω της ακατάλληλης διάθεσης των πλαστικών απορριμμάτων θα επιλυθούν μέσω των βιοπλαστικών. Το κύριο πλεονέκτημά τους είναι ότι παράγονται από ανανεώσιμες πηγές και όχι από ορυκτές πηγές. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα συμβάλει στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου μέσω του μειωμένου αποτυπώματος άνθρακα. Σε σύγκριση με τα πετροχημικά πλαστικά, η παραγωγή βιοπλαστικών μπορεί να εκπέμπει περίπου 80% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα. Η παραγωγή βιοπλαστικών καταναλώνει επίσης 65% λιγότερη ενέργεια από την παραγωγή πετροχημικών πλαστικών. Μετά από οποιοσδήποτε πιθανές επιλογές επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης, η ανανεώσιμη βιομάζα των βιοπλαστικών θα ανακυκλωθεί και θα χρησιμοποιηθεί για ανάκτηση ενέργειας μέσω της ανακύκλωσης και έτσι προσφέρει το πλεονέκτημα της βελτιωμένης ανάκτησης πόρων. Επιπλέον, τα βιοπλαστικά μπορούν να αποφύγουν ορισμένα από τα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως η ανεξέλεγκτη απόρριψη στη στεριά και η απόρριψη στη θάλασσα και η σχετική εκπομπή τοξικών ουσιών. Ωστόσο, η αποτελεσματική εφαρμογή πρακτικών συλλογής, διαλογής και ανακύκλωσης και η ευαισθητοποίηση του κοινού είναι επίσης απαραίτητες για την επιβράβευση των πλεονεκτημάτων των βιοπλαστικών.

Μειονεκτήματα

Είναι μια αναμφισβήτητη πραγματικότητα ότι τα βιοπλαστικά προσφέρουν πολλά σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των πετροχημικών πλαστικών. Ωστόσο, έχουν επίσης μια σειρά από μειονεκτήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η ανεξέλεγκτη και ακατάλληλη διάθεση των αποβλήτων τους συμβάλλει σε προβλήματα όπως η ρύπανση του εδάφους και των υδάτων. Παρόμοια με τα συμβατικά πλαστικά, τα βιοπλαστικά απόβλητα είναι επίσης επιβλαβή για την άγρια ζωή. Η απόρριψη βιοπλαστικών αποβλήτων σε χώρο υγειονομικής ταφής μπορεί να συμβάλει στην εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου. Το υψηλότερο κόστος κατασκευής των βιοπλαστικών περιορίζει επίσης τη χρήση αυτών των πλαστικών.

4.3 Τύποι βιοπλαστικών

Τα βιοπλαστικά είναι μια ομάδα προϊόντων που το καθένα ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητές του και οι εφαρμογές ποικίλουν επίσης ανάλογα με τις πρώτες ύλες και τις διαδικασίες παραγωγής. Επί του παρόντος, τα βιοπλαστικά εμπίπτουν σε μερικές από τις ακόλουθες κατηγορίες.

4.3.1 Βιοπλαστικά με βάση το άμυλο

Αυτά τα πλαστικά κατασκευάστηκαν με την ανάμειξη πετροχημικού πλαστικού πολυμερούς με βιοαποικοδομήσιμες πολυμερείς ενώσεις αμύλου. Επί του παρόντος, τα πολυμερή με βάση το άμυλο μπορούν να παραχθούν από πατάτα, καλαμπόκι, σιτάρι. Κατά τη διάρκεια της απόρριψης αυτών των βιοπλαστικών, τα μόρια αμύλου που υπάρχουν στα πολυμερή θα αποικοδομηθούν από τους μικροοργανισμούς και ως εκ τούτου το πλαστικό πολυμερές θα αποσυντεθεί. Ωστόσο, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες αυτών των υποκατεστημένων με άμυλο βιοπλαστικών δεν είναι κατάλληλες για πρακτική χρήση. Επιπλέον, η συσσώρευση μη βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών υπολειμμάτων στο έδαφος και το νερό μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντική ρύπανση. Αυτός ο τύπος βιοπλαστικών κατασκευάζεται απευθείας από το άμυλο, και επηρεάζει τη σταθερότητα των προϊόντων κατά την έκθεση στην υγρασία. Επιπλέον, παράγονται από το άμυλο μέσω των διεργασιών μικροβιακής ζύμωσης. Για παράδειγμα, τα βιοπλαστικά όπως το πολύ(γαλακτικό οξύ) (PLA) και οι πολύ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες) (PHA) παράγονται μέσω της διαδικασίας μικροβιακής ζύμωσης του αμύλου. Επίσης, το άμυλο και άλλοι υδατάνθρακες λειτουργούν ως πρώτες ύλες για την κατασκευή βιοπλαστικών νέας γενιάς, όπως οι βιοολεφίνες πολυαιθυλενίου (PE) και το πολύ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC) όπως και ο μερικώς βιοπροερχόμενος πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET).

4.3.2 Βιοπλαστικά με βάση την κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές γλυκόζης στο οποίο οι μονάδες γλυκόζης συνδέονται με β-1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς. Η κυτταρίνη βρίσκεται στο κυτταρικό τοίχωμα όλων των μεγάλων φυτών και στις μεμβράνες των περισσότερων μυκήτων. Γενικά, τα κυτταρινικά πολυμερή παράγονται με εκχύλιση ή χημική τροποποίηση φυσικής κυτταρίνης. Η πιο κυρίαρχη πηγή κυτταρινικού πλαστικού είναι οι ίνες βαμβακιού και ο ξυλοπολτός. Οι οργανικοί εστέρες κυτταρίνης και η αναγεννημένη κυτταρίνη είναι οι δύο τύποι κυτταρινικών πλαστικών. Επί του παρόντος, περίπου το 20% του παγκόσμιου συνολικού πολτού χημικής ποιότητας χρησιμοποιείται για την παραγωγή οργανικών εστέρων κυτταρίνης. Οι οργανικοί εστέρες κυτταρίνης παράγονται μέσω της διαδικασίας εστεροποίησης της κυτταρίνης με οργανικά οξέα. Οι βιομηχανικά σημαντικοί οργανικοί εστέρες κυτταρίνης είναι η οξική κυτταρίνη (CA), η προπιονική οξική κυτταρίνη (CAP) και η βουτυρική οξική κυτταρίνη (CAB). Οι οργανικοί εστέρες κυτταρίνης χρησιμοποιούνται σε φιλμ συσκευασίας, φίλτρα τσιγάρων, υφαντικές ίνες, φαρμακευτικές και άλλες ειδικές βιομηχανικές εφαρμογές. Η αναγέννηση κυτταρίνης παράγεται από την κυτταρίνη μέσω της διάλυσης με χημικές ουσίες και στη συνέχεια αναδιαρθρώνεται με τη μορφή ινών ή φιλμ. Επί του παρόντος, περισσότερο από το 60% του παγκόσμιου συνολικού πολτού χημικής ποιότητας χρησιμοποιείται για την παραγωγή αναγεννημένων κυτταρινών. Τα

παραδείγματα αυτής της αναγεννημένης κυτταρίνης είναι η βισκόζη, το μετάξι βισκόζης, το lyocell και το ρεγιόν.

4.3.3 Βιοπλαστικά με βάση το πολύ(γαλακτικό οξύ)

Τα πλαστικά πολύ(γαλακτικού οξέος) (PLA), είναι τα πιο σημαντικά βιοπλαστικά σήμερα στην αγορά. Το PLA βασίζεται στο γαλακτικό οξύ και παράγεται κυρίως με τη διαδικασία μικροβιακής ζύμωσης του αμύλου που λαμβάνεται από τον αραβόσιτο, τη μανιόκα, την πατάτα, το ζαχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα. Τα προβλήματα που εντοπίζονται στα βιοπλαστικά με υποκατάσταση αμύλου μπορούν να ξεπεραστούν μέσω αυτών των βιοπλαστικών PLA. Στη διαδικασία πρώτα, το φυτικό άμυλο μετασχηματίζεται σε γαλακτικό οξύ ως μονομερές μέσω μικροοργανισμών και στη συνέχεια το γαλακτικό οξύ υποβάλλεται σε χημική επεξεργασία για να συνδέσει τα μόρια σε μακριές αλυσίδες ή πολυμερή. Τα κύρια πλεονεκτήματα των πλαστικών αυτών είναι το υψηλό επίπεδο ακαμψίας, σταθερότητας, διαφάνειας, θερμοπλαστικότητας και ανώτερης απόδοσης στον υπάρχοντα εξοπλισμό της συμβατικής βιομηχανίας κατασκευής πλαστικών. Οι εφαρμογές των πλαστικών PLA είναι κυρίως σε συσκευασίες τροφίμων λόγω των ιδιοτήτων τους, οι οποίες είναι παρόμοιες με το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Επιπλέον, η κατασκευή αυτού του πλαστικού εξοικονομεί τα δύο τρίτα της ενέργειας που απαιτείται για την κατασκευή πλαστικών που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα. Τα πλαστικά PLA εκπέμπουν επίσης σχεδόν 70% λιγότερα αέρια θερμοκηπίου από τα συμβατικά πλαστικά κατά τη διάρκεια της υποβάθμισης σε χώρους υγειονομικής ταφής. Προς το παρόν, τα μείγματα PLA διατίθενται σε κοκκοποιημένη μορφή για την κατασκευή φιλμ, χυτευμένων εξαρτημάτων, δοχείων ποτών, φλυτζανιών, φιαλών και άλλων καθημερινών ειδών. Η εφαρμογή των πλαστικών με βάση το PLA επεκτείνεται επίσης σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων όπως ιατρική, κλωστοϋφαντουργία, καλλυντικά και οικιακές εφαρμογές.

4.3.4 Βιοπλαστικά με βάση τους πολυ(υδροξυαλκανοϊκούς εστέρες)

Τα πλαστικά με βάση τους πολυ(υδροξυαλκανοϊκούς εστέρες) (PHA) παράγονται από το φυτικής προέλευσης άμυλο με τις διαδικασίες της μικροβιακής ζύμωσης. Αυτά τα πλαστικά με βάση το PHA έχουν φυσικές και χημικές ιδιότητες πολύ παρόμοιες με τους πολυεστέρες, το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Παρουσία υπερβολικών πηγών άνθρακα, αρκετοί φυσικοί μικροοργανισμοί σχηματίζουν διακυτταρικά κοκκία PHAs. Οι διαφορετικές ομάδες πολυ(υδροξυαλκανοϊκών εστέρων) που χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή πλαστικών είναι ο πολυ(υδροξυβουτυρικός εστέρας) (PHB), και ο πολυ(υδροξυβαλερικός εστέρας) (PHV), καθώς και το συμπολυμερές πολυ(υδροξυβουτυρικού εστέρα)-πολυ(υδροξυβαλερικού εστέρα) (PHBV).

Τα πλαστικά που βασίζονται σε PHAs είναι πραγματικά βιοαποικοδομήσιμα, τα οποία μπορούν βιοαποικοδομούνται πλήρως μέσα σε διάστημα 1 έτους από πολλά διαφορετικά γένη και είδη βακτηρίων και μυκήτων υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες. Είναι μη τοξικά και φυσικά πολυμερή και ως εκ τούτου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως συσκευασίες τροφίμων, ιατρικά εμφυτεύματα και γεωργία. Σε μια παγκόσμια αγορά, τα PHA διατίθενται για διαδικασίες χύτευσης μεμβράνης και έγχυσης, καθώς και για διαδικασίες χύτευσης με εξώθηση και εμφύσηση.

4.3.5 Drop-in Bioplastics

Τα Drop-in είναι μια ομάδα βιοπλαστικών που αποτελούνται από πλήρως ή μερικώς βιοαποικοδομήσιμα υλικά. Συνήθως προέρχονται από καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο και ζαχαρότευτλα. Αυτά τα πλαστικά είναι μια υβριδική έκδοση των συμβατικών πετροχημικών πλαστικών. Η παρουσία πλήρους ή μερικής βάσης πρώτων υλών με βάση τις ανανεώσιμες πηγές βιομάζας είναι η μόνη διαφορά στα drop-ins σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά. Επί του παρόντος, η παραγωγή και η χρήση υλικών βιολογικής βάσης αυξάνονται τρομερά. Τα παραδείγματα αυτών των βιοπλαστικών είναι το βιο-πολυαιθυλένιο (PE), το βιο-πολυπροπυλένιο (PP) και ο βιο-πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστερας) (PET). Ο ανανεώσιμος πόρος όπως η βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται για την κατασκευή των συμβατικών τύπων πλαστικών όπως το PE, το PP και το πολύ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC). Τα βιοπλαστικά είναι χημικά πανομοιότυπα με τα συμβατικά πλαστικά και ως εκ τούτου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις ίδιες ακριβώς εφαρμογές. Σύμφωνα με τους Van den Oever et al., το bio-PE και το bio-PET χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές συσκευασίας. Τα πλαστικά bio-PET χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή φιαλών και τα bio-LDPE χρησιμοποιούνται στην κατασκευή φιλμ. Το κύριο πλεονέκτημα αυτών των βιοπλαστικών είναι το μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα, καθώς αποτελούνται από ανανεώσιμη βιομάζα. Είναι επίσης δυνατή η επεξεργασία, η κατασκευή και η ανακύκλωση στις υπάρχουσες εγκαταστάσεις συμβατικών πλαστικών, γεγονός που θα μειώσει το κόστος παραγωγής.

4.4 Οφέλη και κατηγοριοποίηση βιοπλαστικών

Σε αναζήτηση νέων λύσεων υλικών και με γνώμονα τον στόχο της βιώσιμης προμήθειας, παραγωγής και κατανάλωσης, τα βιοπλαστικά έχουν αρκετά πλεονεκτήματα. Η χρήση ανανεώσιμης βιομάζας για την παραγωγή βιοπλαστικών είναι το κλειδί για:

- Αύξηση της αποδοτικότητας μέσω πόρων που καλλιεργούνται σε μια τουλάχιστον ετήσια βάση
- Την αρχή της σωστής χρήσης, καθώς η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί πρώτα για υλικά που μπορούν, σε ορισμένες περιπτώσεις, να επαναχρησιμοποιηθούν και να ανακτηθούν, και τελικά για ανάκτηση ενέργειας
- Τη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα και των αερίων του θερμοκηπίου (GHG) των υλικών και των προϊόντων
- Την εξοικονόμηση ορυκτών πόρων με τη σταδιακή υποκατάστασή τους: Απεξάρτηση από ορυκτούς πόρους όπως το αργό πετρέλαιο και επομένως να ανεξαρτητοποιηθεί από τις σχετικές εξαγωγές

Τα βιοπλαστικά είναι μια μεγάλη οικογένεια διαφορετικών υλικών, δεν είναι μόνο ένα υλικό. Αντίθετα, αποτελούνται από μια ολόκληρη οικογένεια υλικών με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές. Ένα πλαστικό υλικό ορίζεται ως βιοπλαστικό εάν είναι είτε βιολογικής προέλευσης, είτε βιοδιασπώμενο, είτε διαθέτει και τις δύο ιδιότητες.

Βιολογικής βάσης: Ο όρος "βιολογικής βάσης" σημαίνει ότι το υλικό ή το προϊόν προέρχεται (τουλάχιστον εν μέρει) από βιομάζα (φυτά). Η βιομάζα που χρησιμοποιείται για τα βιοπλαστικά προέρχεται π.χ. από καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο, ή από ξύλο. Αυτή η μεγάλη ομάδα περιλαμβάνει πολλά ειδικά πολυμερή, όπως πολυαμίδια βιολογικής βάσης (PA),

πολυεστέρες, πολυουρεθάνες βιολογικής βάσης (PUR) ή ορισμένα πολυεποξειδία βιολογικής βάσης. Για παράδειγμα μη βιοδιασπώμενα πλαστικά, όπως το πολυαιθυλένιο (PE) βιολογικής βάσης, το βιολογικό πολυπροπυλένιο (PP) ή πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) βιολογικής βάσης - τα λεγόμενα drop-ins - και πολυμερή τεχνικών επιδόσεων, όπως πολυάριθμα πολυαμίδια βιολογικής βάσης (PA), πολύ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) (PTT) ή εντελώς νέα πολυμερή, όπως ο πολύ(2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστέρας) (PEF). Η χρήση τους μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική. Ορισμένες τυπικές τεχνικές εφαρμογές είναι οι υφαντικές ίνες (καλύμματα καθισμάτων, χαλιά), εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία όπως αφροί για καθίσματα, περιβλήματα, καλώδια, σωλήνες και καλύμματα - για να αναφέρουμε μόνο μερικές. Συνήθως, η διάρκεια ζωής τους είναι αρκετά χρόνια. Ως εκ τούτου, αναφέρονται ως ανθεκτικά βιοπλαστικά για τα οποία η βιοαποικοδομησιμότητα δεν είναι επιθυμητή ιδιότητα. Οι επιδόσεις τους είναι συχνά ανώτερες σε σύγκριση με τις συμβατικές επιλογές.

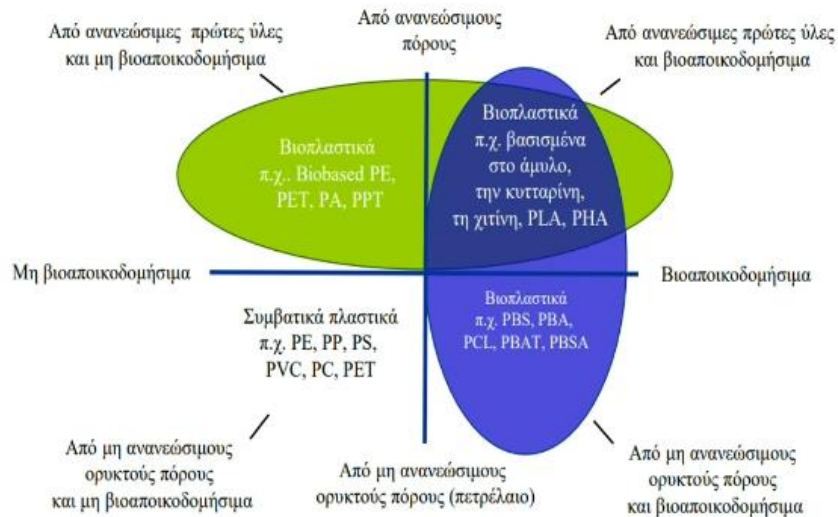
Βιοδιασπώμενα: Η βιοαποικοδόμηση είναι μια βιοχημική διαδικασία κατά την οποία μικροοργανισμοί που είναι διαθέσιμοι σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, μετατρέπουν τα υλικά σε νερό, διοξείδιο του άνθρακα και βιομάζα. Η διαδικασία της βιοαποικοδόμησης εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που την περιβάλλουν (π.χ. θερμοκρασία, εμβόλιο, υγρασία) και από το ίδιο το υλικό ή την εφαρμογή. Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει μείγματα αμύλου και άλλα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, καθώς και τους καινοτόμους πολυεστέρες, όπως το πολύ(γαλακτικό οξύ) (PLA) ή τους πολύ(υδροξυαλκανοϊκούς εστέρες) (PHA). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυρίως για προϊόντα μικρής διάρκειας ζωής, όπως οι συσκευασίες, αλλά όλο και περισσότερες εφαρμογές μακράς διάρκειας μπορούν επίσης να παρατηρηθούν. Ορισμένα από αυτά τα υλικά βιοαποικοδομούνται κυρίως σε συνθήκες κομποστοποίησης, αλλά και σε λιγότερο ελεγχόμενα περιβάλλοντα. Αρκετά υλικά αυτής της ομάδας, κυρίως PLA, κατευθύνονται για μια νέα πορεία - λύσεις για το τέλος του κύκλου ζωής όπως η μηχανική αλλά και η χημική ανακύκλωση. Το ανανεώσιμο περιεχόμενο αυτών των υλικών είναι πλέον στο επίκεντρο της προσοχής και της τεχνικής ανάπτυξης. Αυτή η δυναμική εξέλιξη αποδεικνύει ότι τα βιοπλαστικά έχουν τη δυνατότητα να διαμορφώσουν τη βιομηχανία πλαστικών και να παράγουν νέα καινοτόμα και ανταγωνιστικά υλικά.

Πλαστικά που είναι και βιολογικής βάσης και βιοδιασπώμενα, είναι το PLA και οι PHAs, ο πολύ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBS), ή διάφορα αμυλοειδή μείγματα,

Βιοαποικοδομήσιμα από ορυκτούς πόρους: Η ιδιότητα της βιοαποικοδομησιμότητας δεν εξαρτάται από την προέλευση ενός υλικού, αλλά συνδέεται με τη χημική του δομή. Με άλλα λόγια, υπάρχουν πλαστικά πλήρως βιολογικής βάσης που δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα, και, από την άλλη πλευρά, ορισμένα πλαστικά με βάση τα ορυκτά πλαστικά που μπορούν να βιοαποικοδομηθούν υπό ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Πλαστικά που βασίζονται σε ορυκτούς πόρους αλλά είναι βιοαποικοδομήσιμα, είναι για παράδειγμα τα PBAT, τα οποία μπορούν κάλλιστα να παραχθούν τουλάχιστον εν μέρει από βιολογικής προέλευσης στο μέλλον και σε ορισμένες περιπτώσεις ήδη παράγονται (13). Αποτελούν μια συγκριτικά μικρή ομάδα και χρησιμοποιούνται κυρίως σε συνδυασμό με PLA ή άλλα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά, επειδή ενισχύουν τις επιδόσεις των συγκεκριμένων εφαρμογών μέσω βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων. Αυτά τα πλαστικά εξακολουθούν επί του παρόντος να παράγονται κυρίως με τη χρήση ορυκτών πρώτων υλών.

Ωστόσο, οι μερικώς βιολογικά βασισμένες εκδόσεις αυτών των υλικών έχουν ήδη αναπτυχθεί και θα είναι διαθέσιμες στο εγγύς μέλλον. Υλικά όπως το PBAT και η πολυκαπρολακτόνη ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.



Εικόνα 4.4 Σύστημα συντεταγμένων των πλαστικών

Κεφάλαιο 5° Πολυμερή

5.1 Βασικές έννοιες πολυμερών

Στις μέρες μας, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τα πολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές. Η μόνη άφθονη πηγή βιώσιμων πολυμερών είναι η βιομάζα και μπορεί κανείς να φτάσει σε πολυμερή από ανανεώσιμες πηγές με τροποποίηση φυσικών πολυμερών, με μετατροπή βιομάζας σε μονομερή και στη συνέχεια με πολυμερισμό ή με χρήση μικροοργανισμών και φυτών. Με την αυξανόμενη ανησυχία για τη μείωση του αργού πετρελαίου και τη σοβαρή ρύπανση του περιβάλλοντος, όλο και περισσότερη προσοχή έχει δοθεί στη μετατροπή της βιομάζας σε χρήσιμα υλικά ή πολυμερή, και η αντικατάσταση των υλικών με βάση το πετρέλαιο από υλικά με βιολογική βάση. Οι δημοφιλείς πολυεστέρες βιολογικής βάσης, όπως οι πολύ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες) (PHAs), το πολύ(γαλακτικό οξύ) (PLA), και ο πολυ(ηλεκτρικός βουτυλενεστέρας) (PBS) κ.α. έχουν εμπορευματοποιηθεί με επιτυχία. Σε σύγκριση με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα τεχνικά πλαστικά, όπως ο πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET) οι επιδόσεις τους χρειάζονται περαιτέρω βελτίωση, ιδίως όταν χρησιμοποιούνται ως δομικά ή τεχνικά υλικά. Ο βασικός λόγος των αδύναμων ιδιοτήτων τους μπορεί να είναι η έλλειψη αρωματικών ή άκαμπτων μονάδων. Τα τελευταία πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει υποκατάστατα των πλαστικών ορυκτής προέλευσης, που συντίθενται με τη χρήση μονομερών προερχόμενων από βιομάζα, π.χ. bio-PE, bio-PET. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει νέα πολυμερή από βιομάζα, με ευνοϊκές ιδιότητες, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικές λύσεις για τα πλαστικά ορυκτής προέλευσης.

Σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC: ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων.

5.2 Δομή και ιδιότητες πολυμερών

Η δομή ενός πολυμερούς (μακρομοριακής ενώσεως) περιγράφεται συγκεντρωτικά από τη σύσταση, τη στερεοταξική διεύθυνση, τον προσανατολισμό, την κρυσταλλικότητα και το σχηματισμό. Η σύσταση και η στερεοταξική διεύθυνση εντάσσονται στη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα στη φυσική δομή. Ο σχηματισμός εντάσσεται τόσο στη χημική όσο και στη φυσική δομή. Έτσι η έννοια της χημικής δομής περιλαμβάνει ουσιαστικά τη δόμηση του χωριστού μορίου, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων. Η φυσική δομή είναι συνέπεια του σχηματισμού, ο οποίος με τη σειρά του είναι συνέπεια της χημικής δομής. Η δομή του πολυμερούς μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών αυτών.

Οι ασυνήθιστες ιδιότητες διαφόρων πολυμερών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κλπ.), ικανοποιώντας τις τεχνολογικές απαιτήσεις της εποχής μας, οδήγησαν σε μία πλατιά χρήση των υλικών αυτών. Έτσι σήμερα τα πολυμερή υλικά βρίσκουν σημαντικότερη εφαρμογή στους τομείς της συσκευασίας, της οικοδομής, της

ηλεκτροτεχνίας, των μεταφορικών μέσων, των συσκευών κλπ. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται κυρίως λόγω των ποικίλων, αξιόλογων ιδιοτήτων τους και των δυνατοτήτων επεξεργασίας τους. Επί πλέον οι ιδιότητές τους μπορούν σκόπιμα να μεταβληθούν. Ιδιαίτερα πρέπει να αναφερθούν η χαμηλή πυκνότητα τους και η σταθερότητά τους έναντι της διαβρώσεως. Η σύγχρονη όμως τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων αυτών των υλικών. Παρ' όλα αυτά αναμένεται ότι τα πολυμερή θα ανταποκριθούν στις προσδοκίες μας για τη κατάλληλη επίλυση νέων προβλημάτων και εφαρμογών. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων, όπου μελλοντικά αναμένεται πλατιά χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών είναι:

- Η ακαμψία και η ελαστικότητα (διεύρυνση και αντικατάσταση μετάλλων από πολυμερή, π.χ. στον τομέα των μεταφορικών μέσων).
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (έτσι ώστε π.χ. πολυμερή υλικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα θερμά τμήματα του κινητήρα του αυτοκινήτου).
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (διεύρυνση στη χρησιμοποίηση πολυμερών με τη μορφή μεμβρανών και ιοντοεναλλακτικών ρητινών, π.χ. υδρομεταλλουργία, βιοχημεία κλπ.).
- Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (με χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών, π.χ. στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου).
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες (που θα ανοίξουν νέους δρόμους στην καταπολέμηση ασθενειών, π.χ. με την αποθήκευση πληροφοριών σε διάφορα τμήματα του μακρομορίου που να προσαρμόζουν τον μεταβολισμό της ύλης).

5.3 Πολυμερισμός

Η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς, ονομάζεται πολυμερισμός (polymerization).

Η μικρότερη δομική μονάδα με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου καλείται επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (ΕΔΜ). Η ΕΔΜ δεν είναι οπωσδήποτε ίδια με το μονομερές. Έτσι σε πολυμερή προσθήκης συνήθως η ΕΔΜ ταυτίζεται με το μονομερές ενώ σε πολυμερή συμπύκνωσης, η ΕΔΜ είναι διαφορετική. Τη διαφορά αυτή πρώτος διαπίστωσε ο Carothers, κι έτσι έχουμε την πρώτη διάκριση των πολυμερών σε προσθήκης (αυτά δηλαδή που προέρχονται από αντιδράσεις προσθήκης σε διπλό δεσμό και όλα τα μονομερή από τα οποία προέρχονται έχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους) και συμπύκνωσης (εκείνα που προέρχονται συνήθως από την αντίδραση δύο μονομερών και παράγεται ταυτόχρονα και ένα μικρό μόριο, π.χ. νερό). Στα πολυμερή συμπύκνωσης (condensation polymers) οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπήρχαν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν, ενώ στα πολυμερή προσθήκης (addition polymers) Οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή.

Ο Flory μελετώντας τον μηχανισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού, διαπίστωσε ότι οι πολυμερισμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, στο σταδιακό πολυμερισμό (step-reaction polymerization), οι οποίες με τη σειρά τους διακρίνονται σε αντιδράσεις

πολυσυμπυκνώσεως (polycondensation) και αντιδράσεις πολυπροσθήκης (polyaddition) και στον αλυσιδωτό πολυμερισμό (radical chain polymerization).

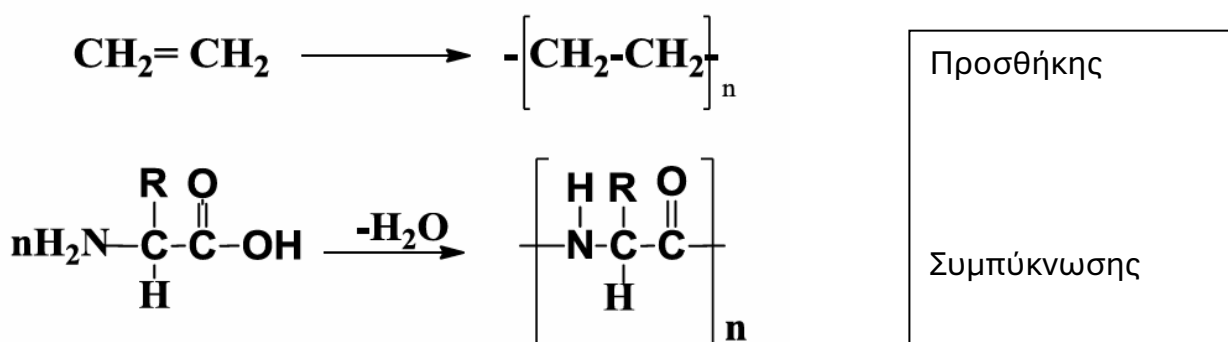
Πολυμερή μπορούν να παρασκευασθούν και με χημική τροποποίηση άλλων πολυμερών, φυσικών (π.χ. κυτταρίνη) ή συνθετικών, με συνήθεις αντιδράσεις της Οργανικής Χημείας. Οι βασικότερες διαφορές ανάμεσα στις αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού είναι:

A) Στον σταδιακό, η αντίδραση οδεύει μεταξύ οποιωνδήποτε μοριακών ειδών που είναι παρόντα στο μίγμα αντιδράσεως, και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ στον αλυσωτό τα μόρια του μονομερούς αντιδρούν μόνο με πολυμερή αυξανόμενης αλυσίδας.

B) Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται ταχύτατα στις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού.

Γ) Όσον αφορά το σταδιακό πολυμερισμό, στο αντιδρών μίγμα βρίσκονται παρόντα, σε υπολογίσιμη συγκέντρωση, όλα τα μοριακά είδη από το μονομερές μέχρι και το πολυμερές. Στον αλυσωτό πολυμερισμό, όμως, βρίσκονται παρόντα μόνο το μονομερές, το πολυμερές και περίπου 10-8 μέρη αυξανόμενων αλυσίδων πολυμερούς.

Δ) Τέλος, σημαντική διαφορά είναι ότι στο σταδιακό πολυμερισμό το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς, συναρτήσει της έκτασης της αντιδράσεως, και δεν υπάρχει όριο στο μέγεθός τους. Επιπλέον, και το μοριακό βάρος του πολυμερούς και η έκταση της αντιδράσεως εξαρτώνται άμεσα από το χρόνο. Μεγάλοι χρόνοι είναι απαραίτητοι για την παραγωγή πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους. Αντιθέτως, στον αλυσωτό πολυμερισμό, ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντιδράσεως. Η τελευταία δεν επηρεάζει το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς. Αμέσως μετά την έναρξη της αντιδράσεως λαμβάνονται μόρια πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους.



Σχήμα 5.3 Μέθοδοι Πολυμερισμού

5.4 Βαθμός Πολυμερισμού – Τύποι πολυμερών

Βαθμός Πολυμερισμού (degree of polymerization) είναι ο συνολικός αριθμός n επαναλαμβανόμενων μονάδων ενός μακρομορίου αλυσιδωτού πολυμερισμού. Αυτός καθορίζει το μοριακό του βάρος ($M = nM_0$, όπου M_0 το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας). Τα πολυμερή, σε αντίθεση με τις ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μεγέθους και επομένως παρουσιάζουν ένα μέσο βαθμό πολυμερισμού και ένα μέσο μοριακό βάρος.

Ανάλογα με το είδος των μονομερών μονάδων που περιέχουν διακρίνονται σε Ομοπολυμερή (Homopolymers) όταν έχουν ένα είδος μονομερούς μονάδας και σε Συμπολυμερή (Copolymers) όταν έχουν περισσότερα είδη. Ομοπολυμερή είναι για παράδειγμα η πολυαιθυλενογλυκόλη, το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, ενώ συμπολυμερές το πολύ(στυρένιο – μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) και γενικά τα πολυμερή που προέρχονται από περισσότερα από ένα μονομερή.

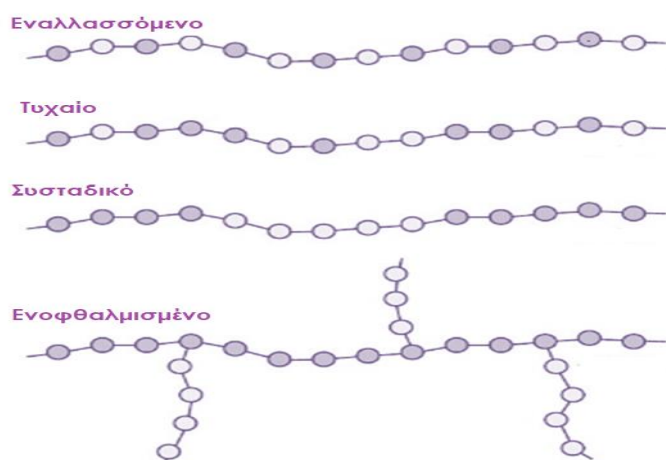
Τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των μονομερών μονάδων στη μακρομοριακή αλυσίδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες.

A) Τυχαία ή στατιστικά (random copolymers) είναι τα συμπολυμερή των οποίων οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας.

B) Εναλλασσόμενα (alternating copolymers) καλούνται εκείνα που οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται διαρκώς στη μακρομοριακή αλυσίδα.

Γ) Συσταδικά, ή αδρομερή (block copolymers) είναι τα συμπολυμερή που το κάθε είδος των δομικών μονάδων τους σχηματίζει συστάδες, δηλαδή μακρές ακολουθίες της ίδιας επαναλαμβανόμενης μονάδας κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας.

Δ) Εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft copolymers). Σε αυτά οι αλυσίδες αποτελούνται από ένα βασικό κορμό που δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας και στον οποίο αναπτύσσονται διακλαδώσεις που δημιουργούνται από την επανάληψη μιας άλλης μονομερούς μονάδας. Οι διακλαδώσεις επομένως είναι επίσης μακρομοριακές αλυσίδες αλλά με μήκος μικρότερο από το μήκος του βασικού κορμού.



Εικόνα 5.4 Τύποι συμπολυμερών.

Τα συμπολυμερή παρουσιάζουν ιδιότητες που μεταβάλλονται βαθμιαία με τη σύστασή τους. Στα συσταδικά συμπολυμερή, των οποίων τα μακρομόρια αποτελούνται από λίγα μεγάλα τμήματα ομοπολυμερών, οι τιμές των ιδιοτήτων μπορεί να βρίσκονται πολύ κοντά στην ευθεία που συνδέει τις τιμές των δύο ομοπολυμερών. Όταν το μήκος των συστάδων συνεχώς μικραίνει, φυσικό είναι οι ιδιότητες να πλησιάζουν αυτές των τυχαίων συμπολυμερών. Στους πολυεστέρες, η T_g των συμπολυμερών μειώνεται μονότονα μεταξύ των τιμών των δύο ομοπολυμερών, ενώ η T_m παρουσιάζει μια αισθητή μείωση με αύξηση του ενός συμμενομερούς μέσα στο άλλο, και τελικά παρατηρείται ευτηκτικό σημείο σε κάποια μοριακή αναλογία.

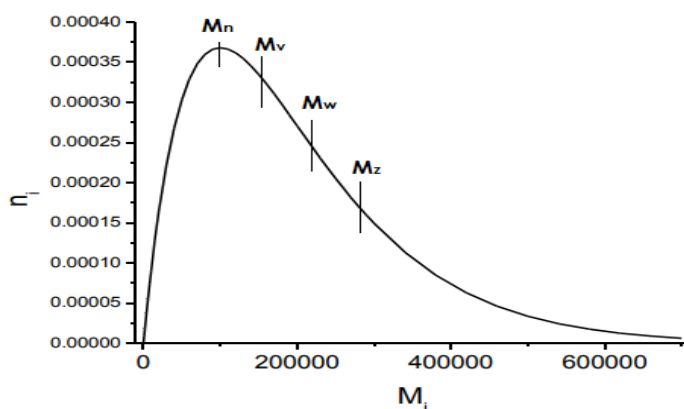
Ταξινόμηση με βάση τη δομή της αλυσίδας (molecular architecture)

- ☐ Γραμμικά πολυμερή (linear): τα μακρομόρια αποτελούνται από μία συνεχή αλυσίδα της ίδιας επαναλαμβανόμενης μονάδας
- ☐ Διακλαδισμένα πολυμερή (branched): τα μακρομόρια έχουν πλευρικές αλυσίδες ενωμένες με την κύρια αλυσίδα
- ☐ Διασταυρωμένα πολυμερή (cross linked): πολυμερή με διασυνδέσεις (σταυροδεσμοί-cross links) μεταξύ των αλυσίδων
- ☐ Δικτυωμένα πολυμερή (network): διασταυρωμένα πολυμερή με μεγάλο αριθμό διασυνδέσεων μεταξύ των αλυσίδων

5.5 Κατανομή Μοριακών Βαρών

Σε μία αντίδραση πολυμερισμού το μήκος των αλυσίδων που σχηματίζεται μπορεί να είναι διαφορετικό για καθεμία από αυτές και προκύπτει τυχαία, ανάλογα με διάφορους παράγοντες, όπως είναι η διαθεσιμότητα δραστικών ομάδων, ο χρόνος ζωής ελεύθερων ριζών κ.ά. Ακριβώς επειδή δεν έχουν όλες οι αλυσίδες ο ίδιο μήκος, στην περίπτωση των πολυμερών αναφερόμαστε σε μέσα μοριακά βάρη ή κατανομές μοριακών βαρών.

Επομένως, τα μακρομόρια σε ένα δείγμα συνθετικού πολυμερούς έχουν διάφορα μεγέθη και, επομένως, διάφορους βαθμούς πολυμερισμού ή διάφορα μοριακά βάρη. Έτσι, μιλάμε για μέσο βαθμό πολυμερισμού ή μέσο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων ή μέσο μοριακό βάρος και για κατανομή μοριακών βαρών.



Σχήμα 5.5 Τυπική κατανομή μοριακών βαρών πολυμερούς, δηλαδή το μοριακό κλάσμα n_i ($n_i = N_i / \sum N_i$) συναρτήσει του μοριακού βάρους M_i , με σημειωμένες χαρακτηριστικές τιμές.

Εφόσον, λοιπόν, τα συνθετικά πολυμερή έχουν κατανομή μοριακών βαρών, δηλαδή εμφανίζουν πολυδιασπορά, σημασία έχει να μπορούμε να προσδιορίσουμε ποια είναι η μέση τιμή αυτής της κατανομής, η διασπορά της και πιθανώς η κυρτότητά της. Για το σκοπό αυτό ορίζονται διάφορα μέσα μοριακά βάρη, τα οποία φαίνονται στο από πάνω σχήμα, ως οι χαρακτηριστικές τιμές του.

Συγκεκριμένα:

Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό:
$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (5.5.1)$$

Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος:
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (5.5.2)$$

Z- Μέσο μοριακό βάρος:
$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (5.5.3)$$

Ιξωδομετρικό μέσο μοριακό βάρος:
$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i^a} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (5.5.4)$$

(με $0 < a < 1$)

Και στις 4 παραπάνω σχέσεις, με N_i συμβολίζονται ο αριθμός των μορίων με βαθμό πολυμερισμού i , μοριακό βάρος M_i (g/mol), μάζα $W_i = N_i M_i$ (g) και $Z_i = N_i M_i^2$. Οι 3 πρώτοι τύποι μοριακών βαρών προκύπτουν από καθαρά στατιστική αναπαράσταση της κατανομής μοριακών βαρών. Το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος χρησιμοποιείται γιατί είναι ένας πολύ εύκολος πειραματικός προσδιορισμός του μοριακού βάρους πολυμερών που βασίζεται στην ιξωδομετρία, μέσω της οποίας προσδιορίζεται το ιξώδες.

Η διασπορά ή δείκτης πολυδιασποράς (PI ή D) ενός δείγματος είναι το πηλίκο του M_w προς M_n και είναι μία ένδειξη του πόσο στενή είναι η κατανομή των μοριακών βαρών. Παίρνει τιμές από 1 – 10, και εκφράζεται από τη σχέση ¹:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (5.5.5)$$

5.6 Κατάταξη με βάση τη χημική σύσταση

Διακρίνονται αρχικά όπως και οι απλές χημικές ενώσεις σε οργανικά και ανόργανα.

Οργανικά πολυμερή, είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται από άτομα άνθρακα, μπορεί όμως να περιλάβει και άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Στη δομή τους μπορεί να συμμετέχουν και άτομα άλλων στοιχείων με την προϋπόθεση όμως να μην περιέχονται στην κύρια αλυσίδα.

Ανόργανα πολυμερή, είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα, αλλά άτομα ενός ή περισσότερων δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων. Στην κατηγορία αυτή προφανώς υπάγονται και τα πολυμερή που προέρχονται από οργανομεταλλικές ενώσεις.

Οργανομεταλλικά πολυμερή, είναι εκείνα που περιέχουν μέταλλο είτε στην κύρια αλυσίδα (πολυμερή συμπύκνωσης – πολυάλατα), είτε στην πλευρική αλυσίδα (πολυμερή προσθήκης).

Ειδική κατηγορία αποτελούν τα χηλικά πολυμερή ή πολυμερή συναρμογής στα οποία το μέταλλο βρίσκεται στην κύρια αλυσίδα και αποτελεί τμήμα ενώσεως συναρμογής (μονομερές).

Με βάση τη χημική σύσταση τα πολυμερή διακρίνονται επίσης σε ομοαλυσιδωτά (homochain) και ετεροαλυσιδωτά (heterochain). Ομοαλυσιδωτά είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δημιουργείται από την επανάληψη του ίδιου είδους ατόμου π.χ. πολυολεφίνες, πολυσιλάνια, ενώ ετεροαλυσιδωτά από την επανάληψη δύο ή περισσότερων ειδών στοιχείων π.χ. πολυαιθέρες, πολυαμίδια κ.ά.

5.7 Κατάταξη με βάση την προέλευση

Τα πολυμερή διακρίνονται με βάση την προέλευση σε φυσικά, τροποποιημένα και συνθετικά πολυμερή.

✓ Φυσικά πολυμερή είναι η κυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες, το φυσικό ελαστικό, ύαλοι κ.ά.

✓ Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή είναι η οξική και νιτρική κυτταρίνη, η αναγεννημένη κυτταρίνη κ.ά.

✓ Συνθετικά πολυμερή είναι όλα τα πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν και συνεχίζουν να παρασκευάζονται από τον άνθρωπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών (πολυολεφίνες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, σιλικόνες κ.ά.).

5.8 Κατάταξη με βάση τον τρόπο μορφοποίησης

Τα θερμοπλαστικά είναι πολυμερή που όταν θερμαίνονται πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης) μαλακώνουν και με την εφαρμογή πίεσης αποκτούν το επιθυμητό σχήμα. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε μήτρες για την παραγωγή συγκεκριμένων αντικειμένων, ή με συνεχή διέλευση το μαλακού πολυμερικού προϊόντος μέσα από μήτρα για την παραγωγή συνεχούς προϊόντος (ίνες, μεμβράνες, σωλήνες). Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή και διατηρούν τη δομή αυτή και μετά τη μορφοποίηση. Έτσι κακότεχνα αντικείμενα επαναμορφοποιούνται μία ή και περισσότερες φορές.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή μορφοποιούνται επίσης με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και καταλύτη, αλλά σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά δεν διατηρούν την ίδια δομή και μετά τη μορφοποίηση. Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης δημιουργούνται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων σταυροδεσμοί, οπότε το νέο πολυμερές δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με θέρμανση, ούτε να διαλυθεί στους διαλύτες που προηγούμενα διαλυόταν. Είναι μια άτηκτη και αδιάλυτη μάζα που δεν μπορεί να ξαναμορφοποιηθεί. Μερικές φορές, ιδιαίτερα όταν η διασταύρωση των μακρομορίων δεν έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο ελαφρά διόγκωση (swelling) κατά την επαφή του πολυμερούς με τον διαλύτη.

Τα δικτυωμένα πολυμερή, συχνά αποκαλούμενα και ρητίνες παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων και αντοχή στη θερμότητα και στη τριβή, ενώ τα θερμοπλαστικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση και στις διάφορες παραμορφώσεις.

Δικτυωμένα πολυμερή είναι και τα διάφορα ελαστομερή, τα οποία ούτε σταθερότητα διαστάσεων παρουσιάζουν ούτε είναι ανθεκτικά στη θερμότητα εκτός ορισμένων εξαιρέσεων (σιλικόνες). Τα διάφορα ελαστομερή που μπορεί να είναι είτε φυσικά (καουτσούκ) είτε συνθετικά, είναι αρχικά γραμμικά και μόνο στο τελευταίο στάδιο της μορφοποίησης δικτυώνονται (βουλκανισμός του καουτσούκ) για να αποκτήσουν τις γνωστές ελαστικές ιδιότητες και μηχανικές αντοχές. Ο λόγος για τον οποίο τα ελαστομερή παρά τη δικτύωσή τους δεν σκληραίνουνται οφείλεται αποκλειστικά στη χημική δομή τους.

5.9 Βαθμός κρυσταλλικότητας

Με τον όρο κρυσταλλικότητα των πολυμερών εννοούμε την στίβαξη των μοριακών αλυσίδων έτσι ώστε να σχηματίζεται μια περιοδική διάταξη ατόμων στις τρεις διευθύνσεις του χώρου. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι το κλάσμα της μάζας του κρυσταλλικού πολυμερούς προς τη συνολική μάζα του δείγματος και στα πολυμερή συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 10% και 80%. Η κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς επηρεάζεται τόσο από τη χημική δομή, όσο και από τη θερμική ιστορία του δείγματος (συνθήκες επεξεργασίας, θερμική μετεπεξεργασία).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τάση του κάθε πολυμερούς να κρυσταλλώνεται είναι:

Δομική κανονικότητα: για να δράσουν αποτελεσματικά οι δευτερεύοντες διαμοριακοί δεσμοί, είναι προϋπόθεση να υπάρχει ευθυγράμμιση και προσέγγιση των πολυμερικών αλυσίδων ώστε να πακτωθούν προς τη δημιουργία κρυστάλλου. Αυτό καθορίζεται από την αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν

πλευρικές ομάδες. Τα γραμμικά και συμμετρικά πολυμερή κρυσταλλώνονται πιο εύκολα από τα διακλαδωμένα και ασύμμετρα. Η τάξη που παρουσιάζουν τα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή ευνοούν επίσης την εμφάνιση κρυσταλλικότητας.

Ευκαμψία αλυσίδας: οι εύκαμπτες αλυσίδες κρυσταλλώνονται πιο εύκολα, οδηγώντας σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας.

Διαμοριακές δυνάμεις: οι δυνάμεις αυτές περιλαμβάνουν τους δεσμούς υδρογόνου και τις δυνάμεις van der Waals (διπόλου-διπόλου, διπόλου-επαγόμενου διπόλου και δυνάμεις διασποράς ή London). Μεταξύ των αλυσίδων πολυεστέρων, για παράδειγμα, αναπτύσσονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου των ομάδων C=O και των ατόμων υδρογόνου των ομάδων O-H. Η παρουσία ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων συνεισφέρει στην εμφάνιση κρυσταλλικότητας.

Βαθμός πολυμερισμού: Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού (άρα και του μοριακού βάρους) μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

Θερμοκρασία: Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση.

Μηχανική καταπόνηση: Η εφαρμογή μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διεύθυνση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση, όπως στην περίπτωση των ινών nylon. Όλες οι συνθετικές υφάνσιμες ίνες παράγονται από πολυμερή που κρυσταλλώνονται εύκολα, αφού όλη η ίνα αποτελεί έναν επιμήκη κρύσταλλο.

Ανάλογα με τον βαθμό κρυσταλλικότητας, τα πολυμερή μπορούν να είναι:

Κρυσταλλικά, όταν έχουν μεγάλο βαθμό τάξης στην διεύθυνση των μορίων, σχηματίζοντας κρυσταλλική δομή. Ως κρυσταλλικό δηλαδή θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη στον χώρο. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνει και ο βαθμός κρυσταλλικότητας, επομένως τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν μεγάλη αντοχή. Ακόμα, τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή. Πολύ λίγα πολυμερή είναι 100% κρυσταλλικά.

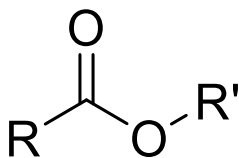
Άμορφα, όταν αυτή η τάξη απουσιάζει, και δεν διαμορφώνονται κρύσταλλοι. Άμορφα είναι τα πολυμερή που δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν ποτέ λόγω της δομής τους, αλλά και πολυμερή που μπορούν να κρυσταλλωθούν, αλλά δεν υπήρχε αρκετός χρόνος στην κατάλληλη θερμοκρασία, επειδή ψύχθηκαν απότομα. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής.

Ημικρυσταλλικά, όταν τα μακρομόρια διαθέτουν άμορφες περιοχές, καθώς και κρυσταλλικά τμήματα. Οι ιδιότητες των ημικρυσταλλικών πολυμερών είναι ανάλογες του βαθμού κρυσταλλικότητας. Η κρυσταλλική κατάσταση κάνει τα πολυμερή ισχυρά και άκαμπτα, αλλά εύθραυστα. Έτσι, ένα πλήρως κρυσταλλικό πολυμερές (π.χ. γραμμικό πολυαιθυλένιο) δεν μπορεί να συμπεριφερθεί ως πλαστικό, ενώ ένα ημικρυσταλλικό με τις άμορφες περιοχές μέσα στην μάζα του να απορροφούν τις τάσεις είναι ανθεκτικό, αφού μπορεί να κάμπτεται χωρίς να σπάει. Τα περισσότερα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά.

Κεφάλαιο 6° Πολυεστέρες

6.1 Πολυεστέρες

Οι πολυεστέρες είναι μια κατηγορία πολυμερών στην κύρια αλυσίδα των οποίων επαναλαμβάνεται η χαρακτηριστική εστερική ομάδα.



Εικόνα 6.1 Συντακτικός τύπος εστέρα

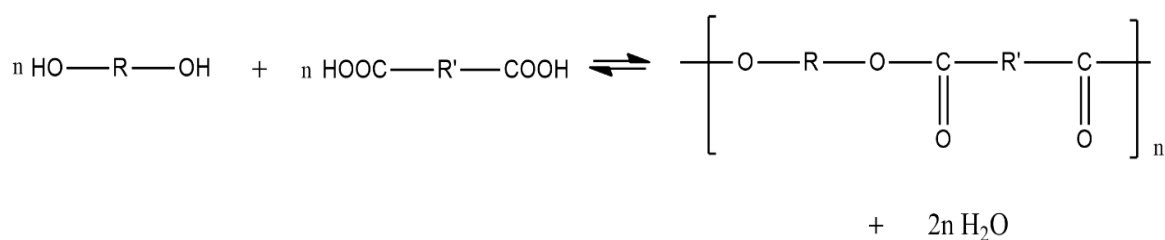
Οι πολυεστέρες είναι μία από τις σημαντικότερες τάξεις μεταξύ των συνθετικών πολυμερών και βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή με τη μορφή ινών, φιάλων, υλικών συσκευασίας, πλαστικών εξαρτημάτων και επιχρισμάτων. Είναι πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού (step-growth polymerization), καθώς παράγονται κυρίως μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) (19).

Ως ειδικό υλικό, αναφέρεται συνήθως σε έναν τύπο που λέγεται τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (polyethylene terephthalate-PET). Οι πολυεστέρες περιλαμβάνουν φυσικά εμφανιζόμενες χημικές ουσίες, καθώς και συνθετικές ουσίες μέσω πολυμερισμού σταδιακής ανάπτυξης. Οι φυσικοί πολυεστέρες και λίγοι συνθετικοί είναι βιοδιασπάσιμοι, αλλά οι περισσότεροι συνθετικοί πολυεστέρες δεν είναι.

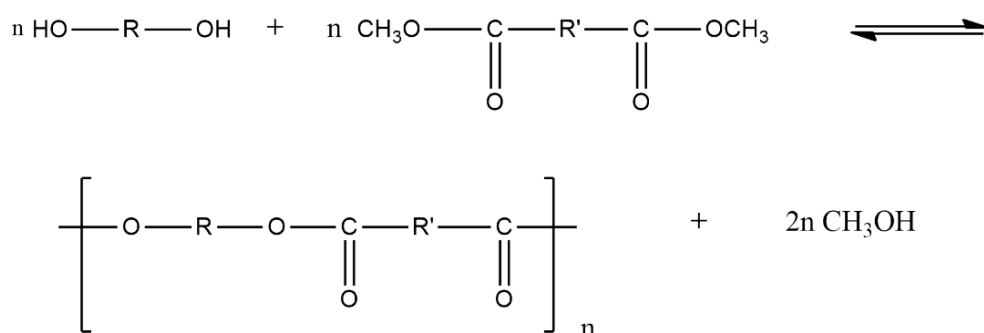
6.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυεστέρων

Οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των πολυεστέρων είναι:

1. Πολυεστεροποίηση διόλης με δικαρβοξυλικό οξύ,

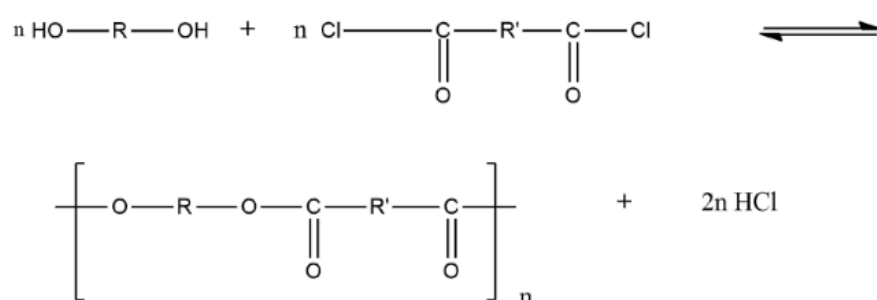


2. Μετεστεροποίηση ενός διεστέρα, συνήθως διμεθυλεστέρα δικαρβοξυλικού οξέος με μια διόλη,



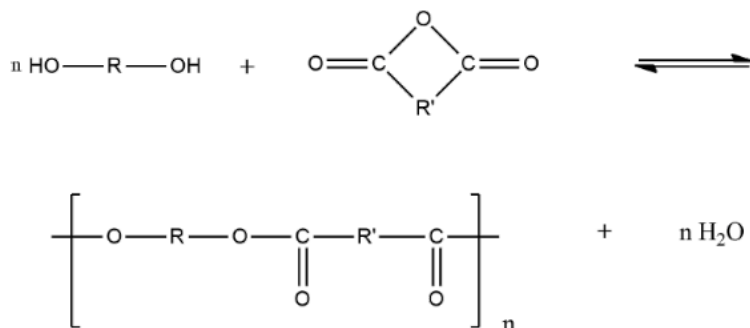
Οι δύο πρώτες αυτές μέθοδοι πραγματοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως εφαρμόζεται πολυμερισμός σε κατάσταση τήγματος.

3. Αντίδραση διχλωριδίων δικαρβοξυλικών οξέων με διόλη,



Τα χλωρίδια των δικαρβοξυλικών οξέων αντιδρούν και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αντίδραση αυτού του τύπου παράγονται (πολυανθρακικοί εστέρες) και αρωματικοί πολυεστέρες.

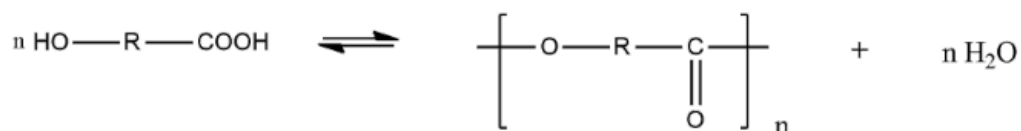
4. Πολυεστεροποίηση μιας διόλης με μια δραστική μορφή δικαρβοξυλικών οξέων, όπως ανυδρίτες οξέων.



Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόζεται στην παραγωγή αλκυδικών ρητινών με φθαλικό ανυδρίτη.

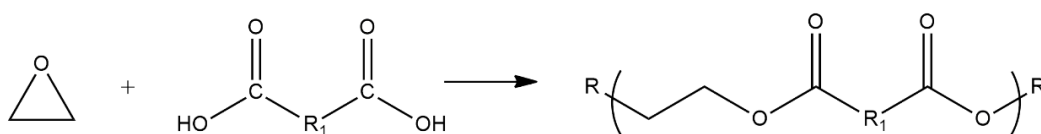
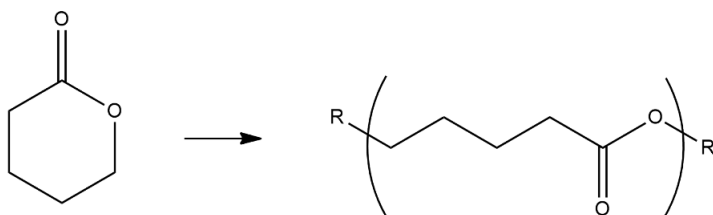
Η αντίδραση με ανυδρίτες και χλωρίδια οξέων είναι ταχύτερη και μπορεί να συμβεί με ουσιαστικά μη αναστρέψιμο τρόπο. Ωστόσο, οι ενώσεις αυτές θεωρούνται ως τα λεγόμενα αντιδραστήρια «υψηλής ενέργειας», δεδομένου ότι συχνά περιλαμβάνουν πρόσθετη ενέργεια που απαιτεί βήματα στην παραγωγή τους και έτσι είναι λιγότερο κατάλληλα για μεγάλης κλίμακας παραγωγή υλικών. (22)

5. Αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέος,

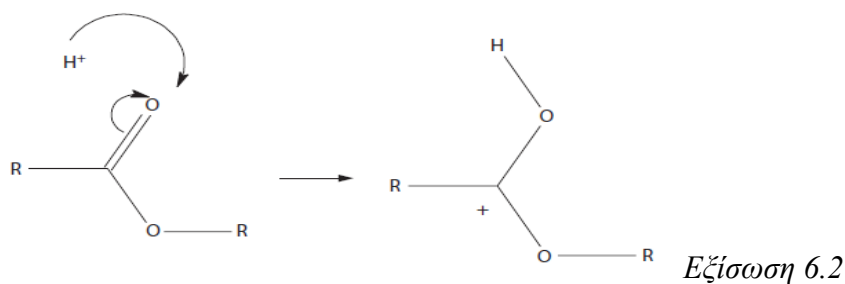


Η αυτοσυμπύκνωση υδροξυοξέος δε χρησιμοποιείται ιδιαίτερα. Τα πολυμερή αυτής της τάξης όπως η πολύ(ε-καπρολακτόνη) και η πολύ(γ-βουτυρολακτόνη) παράγονται με τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου που τελικά οδηγεί σε συμπύκνωση του προκύπτοντος υδροξυοξέος.

6. Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίων κυκλικών εστέρων και αιθέρων



Κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις περιλαμβάνει την πυρηνόφιλη προσθήκη στην ομάδα καρβονυλίου, απεικονίζεται στην εξίσωση 6.2.



Οι αντιδράσεις εστεροποίησης και μετεστεροποίησης είναι γενικά αντιδράσεις αργές και αμφίδρομες. Για την αύξηση της ταχύτητάς τους, γίνονται συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, με τη χρησιμοποίηση όξινων ή βασικών καταλυτών και σύγχρονη απομάκρυνση των παραπροϊόντων που παράγονται. Τα χλωρίδια των οξέων αντιδρούν με τις αλκοόλες πολύ γρηγορότερα, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς καταλύτη. Τα υδροξυοξέα με αυτοσυμπύκνωση μπορούν να δώσουν εκτός από πολυεστέρες και κυκλικά προϊόντα, λακτόνες. Ο παράγοντας που καθορίζει το προϊόν της αυτοσυμπύκνωσης είναι η φύση της ομάδας -R-. Όταν είναι αρωματική ή γενικά κυκλική ομάδα παράγεται πολυεστέρας. Το ίδιο συμβαίνει και όταν η ομάδα -R- είναι αλκυλενομάδα που περιέχει λιγότερο από έξι άτομα άνθρακα. Ο πολυμερισμός των λακτονών χαρακτηρίζεται ως πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου και ακολουθεί το μηχανισμό και γενικά την κινητική του σταδιακού ή αλυσιδωτού πολυμερισμού ανάλογα με τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται.

6.3 Κατηγορίες πολυεστέρων

Ανάλογα με την προέλευσή τους, οι πολυεστέρες μπορεί να είναι συνθετικοί (οι περισσότεροι πολυεστέρες) είτε φυσικοί, όπως η cutin, η οποία είναι ένας κηρώδης πολυεστέρας ω-υδροξυοξέων που καλύπτει την επιδερμίδα και άλλα τμήματα των φυτών. Οι φυσικοί πολυεστέρες και κάποιοι συνθετικοί είναι βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά οι περισσότεροι συνθετικοί δεν είναι (21).

Ανάλογα με τη δομή τους στο χώρο, διακρίνονται σε γραμμικούς (linear), διακλαδισμένους (branched) και διασταυρωμένους (crosslinked) πολυεστέρες, όταν υπάρχουν σταυροδεσμοί μεταξύ των αλυσίδων, ή δικτυωμένους (network), όταν υπάρχουν πολλοί σταυροδεσμοί και δημιουργείται μια τρισδιάστατη πολυμερική δομή.

Όταν στην κύρια αλυσίδα τους περιέχουν απλούς δεσμούς χαρακτηρίζονται ως κορεσμένοι, ενώ όταν περιέχουν και διπλούς ή τριπλούς, ως ακόρεστοι.

Τέλος, με κριτήριο την αρωματικότητα, διακρίνονται σε αλειφατικούς, αλειφαρωματικούς (ή μερικώς αρωματικούς) και αρωματικούς πολυεστέρες.

Ανάλογα με τη χημική τους δομή, μπορεί να είναι θερμοπλαστικοί, θερμοσκληρυνόμενοι (δικτυωμένοι) ή πολυ(ανθρακικοί εστέρες). Οι πιο κοινοί πολυεστέρες είναι θερμοπλαστικοί, αλλά υπάρχουν και θερμοσκληρυνόμενες πολυεστερικές ρητίνες. Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά πολυμερή που διακρίνονται σε αλειφατικούς, αλειφαρωματικούς και αρωματικούς, ανάλογα με την παρουσία ή μη αρωματικών μορίων στην κύρια αλυσίδα τους από τα μονομερή από τα οποία προέρχονται. Οι δικτυωμένοι πολυεστέρες κυκλοφορούν στο εμπόριο με το γενικό όνομα πολυεστερικές ή αλκυδικές ρητίνες και διακρίνονται σε κορεσμένες και ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες. Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) είναι εστέρες του ανθρακικού οξέος και μπορεί να εμφανίζονται είτε ως θερμοπλαστικοί είτε ως δικτυωμένοι (19).

6.3.1 Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες

Οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

✓ Αλκυδικές ρητίνες (alkyds). Η ονομασία αυτών των πολυεστέρων προέρχεται από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους, δηλαδή το 'al' από το alcohol (αλκοόλη) και το 'cid' από το acid (οξύ). Είναι προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερίνης (τριδραστική αλκοόλη) και διδραστικών οξέων (ή και παραγώγων τους). Συνήθως στην παραγωγή τους συμμετέχουν και λιπαρά οξέα (προερχόμενα από ξηραίνόμενα ή μη έλαια), με σκοπό να μειωθεί η μέση δραστηριότητα του συστήματος αντιδρώντων και κατά συνέπεια να μην παραχθεί πολυμερές πλέγματος που είναι άκαμπτο και άτηκτο. Αν δεν συμμετέχουν λιπαρά οξέα, οι αλκυδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται ως «ελεύθερες λιπαρών οξέων» (oil free alkyds). Οι περισσότερο εμπορικές αλκυδικές ρητίνες (glyptals) παράγονται από φθαλικό ανυδρίτη, γλυκερίνη και μονοβασικά οξέα.

✓ Ακόρεστοι πολυεστέρες (unsaturated polyesters). Χαρακτηριστικό αυτών των πολυεστέρων είναι η ύπαρξη ακόρεστων δεσμών (διπλών δεσμών) στη δομή της βασικής τους αλυσίδας, γεγονός από το οποίο προήλθε και η ονομασία τους. Λόγω της ύπαρξης αυτών των ακόρεστων δεσμών έχουν την ικανότητα να πραγματοποιούν αντιδράσεις σκλήρυνσης με άλλα μονομερή και έτσι να σχηματίζουν διασταυρώσεις πλέγματος. Η κυριότερη τους εφαρμογή είναι σαν μήτρα για την παραγωγή σύνθετων υλικών με ίνες ύαλου.

6.3.2 Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες

Η κατηγορία αυτή των πολυεστέρων περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία είναι γραμμικά, κορεσμένα, και ευδιάλυτα. Ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και τα μονομερή από τα οποία παράγονται μπορεί να είναι από ιξώδη υγρά έως και στερεά, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά.

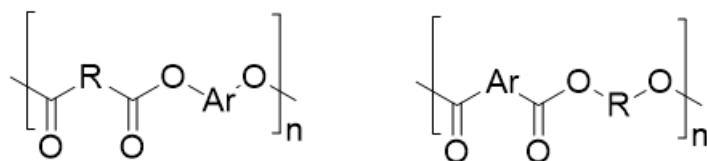
Κατηγορίες θερμοπλαστικών πολυεστέρων

✓ Αλειφατικοί πολυεστέρες (aliphatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί παράγονται από αλειφατικά μονομερή (δικαρβοξυλικά οξέα και γλυκόλες). Στην πλειοψηφία τους, είναι άχρωμα κρυσταλλικά στερεά με θερμοκρασία τήξης (T_m) μεταξύ 40 °C και 90 °C, θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης (T_g) μεταξύ 70 °C και -30 °C, και πυκνότητα μεταξύ 0,9 g/cm³ και 1,3 g/cm³. Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυεστέρων αυτών βελτιώνονται όσο αυξάνει το μήκος της αλυσίδας τους. Είναι αδιάλυτοι στο νερό, αλλά διαλύονται στις υγρές κετόνες, στα αμίδια, και στις φαινόλες. Επιπλέον, είναι επιρρεπείς στην υδρόλυση από ισχυρά οργανικά οξέα, όπως το μυρμηγκικό (φορμικό) οξύ. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των αλειφατικών πολυεστέρων είναι η ευκαμψία και το χαμηλό σημείο τήξεως. Γι' αυτό και δεν χρησιμοποιούνται στον τομέα των κατασκευαστικών υλικών, αλλά ως πλαστικοποιητές ή ως επικαλυπτικά.

✓ Αρωματικοί πολυεστέρες (aromatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί έχουν όλους τους εστερικούς δεσμούς ενωμένους με αρωματικούς δακτυλίους. Οι περισσότεροι αρωματικοί πολυεστέρες έχουν μειωμένη επεξεργασιμότητα. Αντίθετα, οι αρωματικοί πολυεστέρες που παράγονται από μίγμα τερεφθαλικού και ισοφθαλικού οξέος και διφαινόλης-A,

παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες όπως υψηλά σημεία τήξης, καλή επεξεργασιμότητα και καλή ανθεκτικότητα κατά της γήρανσης.

✓ Μερικώς αρωματικοί πολυεστέρες (partly aromatic polyesters). Οι πολυεστέρες αυτοί παράγονται από αλειφατικές γλυκόλες και αρωματικά διβασικά οξέα ή αρωματικούς εστέρες. Οι κυριότερες διαφορές αυτών από τους αλειφατικούς πολυεστέρες είναι η αυξημένη ακαμψία τους, και οι αυξημένες θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάπτωσης. Οι αλειφαρωματικοί πολυεστέρες κατά βάση δεν είναι βιοαποικοδομήσιμοι. Η βιοαποικοδομησιμότητα γενικά αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό αλειφατικών τμημάτων. Παρουσιάζουν σημαντική σκληρότητα και κρυσταλλικότητα, όμως τα χαρακτηριστικά τους εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή τους, τη διαμόρφωση, τη συμμετρία και την αναλογία κυκλικών και άκυκλων τμημάτων στην επαναλαμβανόμενη τους μονάδα. Όταν κυριαρχούν τα κυκλικά τμήματα, τα οποία μπορεί να είναι αρωματικά, αλεικυκλικά ή ετεροκυκλικά, οι πολυεστέρες (αν είναι κρυσταλλικοί) έχουν θερμοκρασίες τήξης υψηλότερες από εκείνες των άκυκλων πολυεστέρων. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασής τους είναι επίσης υψηλότερες, είτε οι πολυεστέρες είναι κρυσταλλικοί είτε άμορφοι. Τα παραπάνω είναι αποτέλεσμα των περιορισμών στην κινητικότητα της αλυσίδας λόγω της παρουσίας δακτυλίων. Εξαιτίας των μηχανικών και θερμικών τους ιδιοτήτων βρίσκουν κυρίως εφαρμογή ως υφάνσιμες ίνες, υλικά συσκευασίας και μηχανολογικά εξαρτήματα.



Σχήμα 6.3.2 : Γενικές δομές αλειφαρωματικών πολυεστέρων

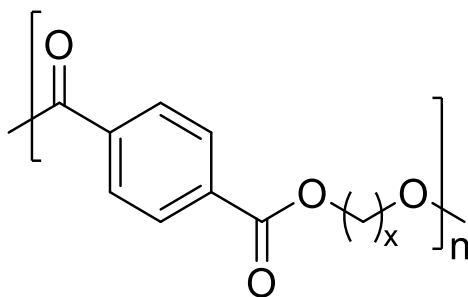
Κυριότερα μέλη στην τάξη των αλειφαρωματικών πολυεστέρων είναι:

- οι τερεφθαλικοί πολυεστέρες όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), ο πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας)(PPT), ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-βουτυλενεστέρας)(PBT) και ο πολυ(τερεφθαλικός 1,4-κυκλοεξανοδιμεθυλενεστέρας) (PCHDMT).

Κεφάλαιο 7^ο Τερεφθαλικοί πολυεστέρες

7.1 Δομή και ιδιότητες τερεφθαλικών πολυεστέρων

Οι πολυ(τερεφθαλικοί αλκυλενεστέρες) [poly(alkylene terephthalates), PATs] είναι θερμοπλαστικοί, αλειφαρωματικοί, μη βιοαποικοδομήσιμοι, αλλά ανακυκλώσιμοι πολυεστέρες, που παρουσιάζουν μεγάλη σκληρότητα και είναι λευκά κρυσταλλικά σώματα. Με αύξηση του αριθμού μεθυλενομάδων στην επαναλαμβανόμενη μονάδα, οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασής τους ελαττώνονται. Οι τερεφθαλικοί, όπως και οι φουρανοϊκοί πολυεστέρες παρουσιάζουν το φαινόμενο περιττού – άρτιου αριθμού μεθυλενομάδων (odd-even effect), όπου οι θερμοκρασίες τήξης των πολυεστέρων με περιττό αριθμό μεθυλενομάδων είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σχέση με εκείνες των γειτονικών τους με άρτιο αριθμό μεθυλενομάδων (19),(40).



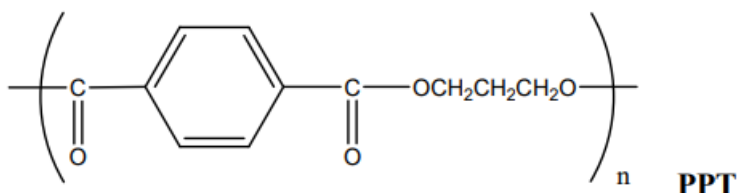
Εικόνα 7.1 Γενική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας των τερεφθαλικών πολυεστέρων.

Τα μέλη με $x = 3, 4, 6$ κρυσταλλώνονται ταχύτατα από τα τμήματά τους ενώ για εκείνα με $x = 2, 5, 7$ η κρυστάλλωση είναι βραδύτερη. Διαλύονται σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες μετά από θέρμανση και παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική και υδρολυτική σταθερότητα (23).

7.2 Πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) PPT

Ο πολυ(τερεφθαλικός 1,3-προπυλενεστέρας) [poly(1,3-propylene terephthalate), ή πολύ(τερεφθαλικός τριμεθυλενεστέρας) PPT (ή 3GT)] είναι ο πρώτος και πιο μελετημένος πολυεστέρας της 1,3-προπανοδιόλης, που είναι διαθέσιμος στην αγορά. Είναι αλειφαρωματικός θερμοπλαστικός πολυεστέρας, που παράγεται από την πολυσυμπύκνωση τήγματος 1,3-προπανοδιόλη (PDO) με διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος (DMT) είτε με τερεφθαλικό οξύ (TPA). Αν και ήταν ένας από τους τρεις πολυεστέρες που συντέθηκαν για πρώτη φορά από τους Whinfield και Dickson το 1941, η εμπορευματοποίηση του ξεκίνησε το 1998, επειδή η 1,3-προπανοδιόλη ήταν πολύ ακριβή και ήταν διαθέσιμη μόνο ως μικρού όγκου εκλεκτική χημική ουσία. Είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές και έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης $45 - 47^\circ\text{C}$ και θερμοκρασία τήξης $225 - 231^\circ\text{C}$. Η κύρια εφαρμογή του πολυμερούς είναι οι ίνες, επειδή συνδυάζει τις πλεονεκτικές ιδιότητες των πολυαμιδίων και των πολυεστέρων. Οι ίνες PPT παρουσιάζουν υψηλή ελαστικότητα, εξαιρετικό ρυθμό ανάκτησης, αντοχή, υψηλή σταθερότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία, χαμηλή απορρόφηση νερού, και χαμηλή ηλεκτροστατική φόρτιση. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στη κρυσταλλική του δομή. Οι αλυσίδες PPT έχουν πολύ πιο γωνιακή δομή από τις αλυσίδες PET και το PBT λόγω του ζυγού αριθμού των ομάδων μεθυλενίου του διολικού

τμήματος. Επομένως, αυτές οι αλυσίδες μπορούν να τεντωθούν έως και 15% με αναστρέψιμη ανάκτηση. Το PPT αναμένεται να αποκτήσει σημαντικό μερίδιο στην αγορά των θερμοπλαστικών πολυεστέρων κατά τα επόμενα χρόνια. Ο περιττός αριθμός μονάδων μεθυλενίου στο τμήμα της διόλης είναι υπεύθυνος για την χαμηλότερα σημεία τήξης, χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και υψηλότερους ρυθμούς βιοαποικοδόμησης των πολυμερών που παρασκευάζονται από 1,3-προπανοδιόλη, σε σύγκριση με τα ομόλογά τους με βάση την αιθυλενογλυκόλη ή την 1,4-βουτανοδιόλη. Αυτός ο περιττός αριθμός μεθυλενομάδων ευθύνεται και για τη χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης, το χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας και την υψηλότερη τάση βιοαποικοδομησιμότητας που εμφανίζουν τα πολυμερή της 1,3-προπανοδιόλης. Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού PPT είναι $a = 4,64 \text{ \AA}$, $b = 6,27 \text{ \AA}$, $c = 18,64 \text{ \AA}$, $\alpha = 98^\circ$, $\beta = 90^\circ$ και $\gamma = 111^\circ$.



Σχήμα 7.2 Χημική δομή του PPT.

Κεφάλαιο 8° Θερμοκρασία τήξης T_m & Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (Glass Transition)

8.1 Θερμοκρασία τήξης T_m & Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g (Glass Transition)

Τα κρυσταλλικά πολυμερή κατά τη θέρμανση μεταβαίνουν από τη στερεή κατάσταση σχεδόν κατευθείαν στην ιξώδη κατάσταση τήγματος, χωρίς πρακτικά να μεσολαβεί η ελαστομερής κατάσταση. Ως θερμοκρασία τήξης (melting temperature, T_m) ορίζεται η θερμοκρασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα πλήρης τήξη των κρυσταλλιτών ενός πολυμερούς. Η τήξη των κρυστάλλων θεωρείται μια πρώτης τάξεως θερμοδυναμική μετάβαση και πραγματοποιείται σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, εφόσον όλοι οι κρυσταλλίτες του πολυμερούς δεν έχουν το ίδιο μέγεθος. Ακολουθείται από απορρόφηση θερμότητας ΔH_m , δηλαδή είναι ενδόθερμη διεργασία. Η θερμοκρασία τήξης ορίζεται σαν τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής τήξης που καταγράφεται μέσω DSC. Η θερμοκρασία τήξης αφορά το κρυσταλλικό τμήμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς και είναι ανάλογη του βαθμού κρυσταλλικότητάς του, όπως και η ΔH_m .

Το μέγιστο σημείο τήξης ενός πολυμερούς ουσιαστικά είναι η θερμοκρασία τήξης στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας (equilibrium melting temperature) T_m^0 . Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας αντιστοιχεί σε τέλειους κρυστάλλους απείρου πάχους και είναι σημαντική για τους θεωρητικούς υπολογισμούς σχετικά με την κρυστάλλωση. Η πιο απλή μέθοδος για τον προσδιορισμό της T_m^0 είναι αυτή που προτάθηκε από τους Hoffman – Weeks. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μετράται η θερμοκρασία τήξης T_m δειγμάτων του πολυμερούς, τα οποία έχουν κρυσταλλωθεί ισόθερμα σε διάφορες θερμοκρασίες T_c κι έχουν διαφορετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας. Κατασκευάζεται το διάγραμμα της T_m συναρτήσει της T_c , και αν τα πειραματικά δεδομένα ενωθούν με ευθεία και γίνει παρεκβολή αυτής στο σημείο όπου $T_m = T_c$, η θερμοκρασία που προκύπτει είναι η T_m^0 .

Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να κινούνται ελεύθερα στη θερμοκρασία τήξης T_m και συνεπώς δεν έχουν διατεταγμένες διατάξεις. Η τήξη είναι μια ενδόθερμη διεργασία, η οποία απαιτεί την απορρόφηση θερμότητας. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή κατά την τήξη παρά τη συνεχή θέρμανση. Η ενέργεια που προστίθεται κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου χρησιμοποιείται για την τήξη των κρυσταλλικών περιοχών και δεν αυξάνει τη μέση κινητική ενέργεια των αλυσίδων που βρίσκονται που βρίσκονται ήδη στο τήγμα.

Η θερμότητα που προστίθεται στο σύστημα κατά τη διαδικασία τήξης είναι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Μπορεί να υπολογιστεί από το εμβαδόν μιας κορυφής τήξης που παρατηρείται σε μια γραφική παράσταση της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία. Η T_m ορίζεται ως η θερμοκρασία στην κορυφή της κορυφής. Ωστόσο η θερμοχωρητικότητα ενός πολυμερούς στο τήγμα είναι υψηλότερη από εκείνη ενός στερεού κρυσταλλικού πολυμερές. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία αυξάνεται με βραδύτερο ρυθμό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υφίστανται όλα τα πολυμερή και τις 3 μεταπτώσεις κατά τη θέρμανση. Οι κορυφές κρυστάλλωσης και τήξης παρατηρούνται μόνο για πολυμερή που μπορούν να σχηματίσουν κρυστάλλους. Ενώ τα αμιγώς άμορφα πολυμερή θα υποστούν μόνο μια υαλώδη μετάβαση, τα κρυσταλλικά πολυμερή διαθέτουν συνήθως άμορφους τομείς και θα παρουσιάσουν επίσης μια υαλώδη μετάβαση. Το άμορφο τήγμα υφίσταται μόνο την υαλώδη μετάβαση, ενώ οι κρυσταλλικές περιοχές υφίστανται μόνο τήξη.

Οι ακριβείς θερμοκρασίες στις οποίες οι πολυμερικές αλυσίδες υφίστανται αυτές τις μεταβάσεις εξαρτώνται από τη δομή του πολυμερούς. Μικρές αλλαγές στην δομή του μπορούν να οδηγήσουν σε τεράστιες αλλαγές στην T_g . Στην περίπτωση ενός τέλει κρυσταλλικού πολυμερούς, η γραφική παράσταση της θερμότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία έχει μια ασυνέχεια στο σημείο τήξης. Η γραφική παράσταση της θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία είναι συνεχής για τη υαλώδη μετάβαση, αλλά η γραφική παράσταση δεν είναι ομαλή (η κλίση στο T_g είναι διαφορετική ανάλογα με το αν προσεγγίζεται το σημείο από δεξιά ή αριστερά). Η κλίση δίνει την θερμοχωρητικότητα. Η κλίση αυξάνεται με την T_g και την T_m , δεδομένου ότι η θερμοχωρητικότητα είναι υψηλότερη.

Σε μια σχετικά υψηλή θερμοκρασία, που εξαρτάται από τη φύση του κάθε πολυμερούς, τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι υγρά. Στην υγρή τους κατάσταση αποτελούν μια άμορφη μάζα από μακρομοριακές αλυσίδες οι οποίες είναι συνεστραμμένες σαν κουβάρι. Καθώς όμως η μάζα του πολυμερούς, ψύχεται σε θερμοκρασίες, χαρακτηριστική για το κάθε πολυμερές, γνωστή ως θερμοκρασία κρυσταλλικής τήξης (T_m), το πολυμερές στερεοποιείται και αποκτά μια κρυσταλλική δομή.

Στην κρυσταλλική αυτή δομή οι μακρομοριακές αλυσίδες του πολυμερούς ευθυγραμμίζονται και τοποθετούνται η μια δίπλα στην άλλη κατά έναν ορισμένο τρόπο. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή που παρουσιάζουν τη συμπεριφορά αυτή είναι γνωστά ως κρυσταλλικά πολυμερή. Ωστόσο, επειδή το μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς είναι πολύ μεγάλο, αναπόφευκτα συμβαίνει περιπλοκή των αλυσίδων, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται σε κάποιο βαθμό η πλήρης και ομοιόμορφη ευθυγράμμιση των μακρομορίων του πολυμερούς. Για το λόγο αυτό τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζονται με κρυσταλλική δομή η οποία περιβάλλεται από άμορφη μάζα πλαστικού. Συνεπώς τα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά και όχι πλήρως κρυσταλλικά υλικά.

Πολλά, ωστόσο, θερμοπλαστικά δεν στερεοποιούνται με την ψύξη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, όπως τα κρυσταλλικά πολυμερή, αλλά παραμένουν ως ρευστά με πολύ υψηλό ιξώδες, όπως το γυαλί. Σε συνθήκες περιβάλλοντος τα πλαστικά αυτά εμφανίζονται ως στερεά, αλλά είναι πολύ εύθρυπτα. Όταν όμως η θερμοκρασία τους αυξηθεί σημαντικά, τότε αυτά μετατρέπονται σε μια κατάσταση στην οποία το πολυμερές από εύθρυπτο γίνεται μαλακό και περισσότερο ελαστικό. Όπως αναφέρθηκε η θερμοκρασία στην οποία παρατηρούνται οι μεταβολές αυτές είναι γνωστή ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και τα θερμοπλαστικά πολυμερή που συμπεριφέρονται με τον τρόπο αυτό είναι γνωστά ως άμορφα πολυμερή.

Εάν ένα πολυμερές στη λιωμένη του κατάσταση ψυχθεί, θα φτάσει σε κάποιο σημείο στην υαλώδη μετάβαση (T_g). Σε αυτό το σημείο οι μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς αλλάζουν από αυτές ενός ελαστικού υλικού σε αυτές ενός εύθραυστου υλικού λόγω αλλαγών στην κινητικότητα των αλυσίδων. Προκύπτει ότι όσο πιο αργός είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο χαμηλότερος θα είναι ο ρυθμός μετάβασης υάλου και τόσο πιο πυκνό είναι το γυαλί που σχηματίζεται. Δεν είναι μια φάση σε θερμοδυναμική ισορροπία, και επομένως η μετάβαση υάλου δεν είναι μια θερμοδυναμική μετάβαση. Οποιαδήποτε προσπάθεια να περιγραφεί η μετάβαση ως θερμοδυναμικά δεύτερης τάξης (για παράδειγμα) είναι επομένως ψευδής.

Μια άλλη πτυχή της φύσης μη ισορροπίας ενός πολυμερούς γυαλιού είναι ότι η ανόπτηση σε σταθερή θερμοκρασία κάτω από T_g θα τείνει να αυξήσει την πυκνότητα ενός πολυμερούς

στην υαλώδη κατάσταση. Αντίστοιχα, η αργή θέρμανση ενός γυαλιού που προηγουμένως έχει ψυχθεί πιο γρήγορα θα οδηγήσει σε συμπύκνωση καθώς πλησιάζει το T_g .

Τα πολυμερή γυαλιά που σχηματίζονται από προσανατολισμένα τήγματα ή καουτσούκ ή αυτά που έχουν παραμορφωθεί σε υαλώδη κατάσταση θα εμφανίζουν ανισοτροπία του δείκτη διάθλασης, γνωστή ως διπλή διάθλαση. Όπου αυτό είναι ομοιόμορφο, διατηρείται η διαφάνεια, αν και η εξέταση κάτω από λευκό πολωμένο φως θα δώσει τις γνωστές έγχρωμες ζώνες, οι οποίες περιέχουν πληροφορίες σχετικά με τον βαθμό προτιμώμενου προσανατολισμού της αλυσίδας.

Τα πολυμερή γυαλιά έχουν τιμές του συντελεστή του Young στην περιοχή 1–3 GPa, τιμές οι οποίες, ενώ είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτό ενός τυπικού καουτσούκ, είναι πολύ μικρότερες από αυτές του τζαμιού παραθύρου (65 GPa) ή ακόμη και των λιγότερο άκαμπτων δομικών μετάλλα όπως το αλουμίνιο (70 GPa). Σε εφελκυσμό, πολλά πολυμερή γυαλιά εμφανίζουν ένα σημείο διαρροής που ακολουθείται από πλαστική παραμόρφωση. Τα γυαλιά όπως το πολυστυρένιο τείνουν να είναι εύθραυστα, να σπάνε σε τάση κοντά στο σημείο διαρροής, ενώ στο άλλο άκρο, το πολυανθρακικό έλκει πλαστικά σε παραμορφώσεις άνω του 100%. Σε όλες τις περιπτώσεις, η επεξεργασία που συμπυκνώνει το γυαλί, είτε με πολύ αργή ψύξη είτε υπό ανόπτηση, θα τείνει να το κάνει πιο εύθραυστο (24).

Ένα πολυμερές γυαλί στο οποίο η διαφάνεια είναι μια επιθυμητή ιδιότητα πρέπει να είναι 100% γυαλί και να μην περιέχει κρυστάλλους που διαφορετικά θα προκαλέσουν σκέδαση φωτός. Σε ορισμένες περιπτώσεις η κρυστάλλωση μπορεί να αποφευχθεί με επαρκώς γρήγορη ψύξη από το τήγμα.

Η θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς είναι διαφορετική πριν και μετά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η θερμοχωρητικότητα C_p των πολυμερών είναι συνήθως υψηλότερη πάνω από την T_g . Η μετάβαση δε συμβαίνει ξαφνικά σε μια μοναδική θερμοκρασία, αλλά μάλλον σε ένα εύρος θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία στο μέσο της κεκλιμένης περιοχής λαμβάνεται ως T_g .

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας που έχει ένα πολυμερές επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητές του. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι ανθεκτικά και εύκαμπτα, ενώ τα άμορφα πολυμερή είναι εύθρυπτα και εξαιρετικά διαφανή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή με πολύ υψηλή τιμή T_m (μεγαλύτερη από 100°C) είναι κατάλληλα για τη συσκευασία προϊόντων που θα δεχθούν θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορούν να αποστειρωθούν με ατμό. Αν όμως με τη θέρμανση η θερμοκρασία του πολυμερούς πλησιάσει τη θερμοκρασία T_m , τότε το πολυμερές σταδιακά μαλακώνει και χάνει την κρυσταλλική δομή του.

Κεφάλαιο 9^ο Κρυστάλλωση

9.1 Κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς είναι μια διαδικασία μετάπτωσης φάσης από την ισότροπη κατάσταση τήγματος (κατάσταση αταξίας, τυχαία περιπλεγμένες αλυσίδες) προς την ανισότροπη ημικρυσταλλική κατάσταση (κατάσταση τάξης, κρυσταλλικά φυλλίδια) (53). Όταν ένα πολυμερές κρυσταλλώνεται, δημιουργεί δύο φάσεις, την κρυσταλλική και την άμορφη (57). Τα πολυμερή σχηματίζουν μετασταθή λεπτά φυλλίδια, ανάμεσα από τα οποία παρεμβάλλονται άμορφες περιοχές και είναι σχεδόν πάντα ημικρυσταλλικά. Κρυστάλλωση συμβαίνει μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από την T_m και πάνω από την T_g , καθώς σε θερμοκρασίες πάνω από την T_m καταστρέφεται η μοριακή διάταξη και σε θερμοκρασίες κάτω από την T_g η κίνηση των μοριακών αλυσίδων παγώνει. Ωστόσο, δευτερογενής κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί ακόμη και κάτω από την T_g , σε χρονική κλίμακα μηνών ή και ετών (56). Η διαδικασία κρυστάλλωσης μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια: πυρήνωση και ανάπτυξη.

Η κρυστάλλωση ξεκινά με μια διαδικασία πυρήνωσης (nucleation) και συνεχίζεται με την ανάπτυξη κρυστάλλων (crystal growth) (55). Για την ανάπτυξη κρυστάλλων πρέπει πάντα να είναι παρόντες πυρήνες κρυστάλλωσης, οι οποίοι είτε σχηματίζονται από μόνοι τους ή δημιουργούνται από τη σκόπιμη προσθήκη παραγόντων πυρήνωσης. Η πυρήνωση και η ανάπτυξη κρυστάλλων λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα κι εξαρτώνται από το βαθμό υπέρψυξης. Μέσω DSC υπολογίζεται ο μέσος συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης, που εξαρτάται τόσο από το ρυθμό πυρήνωσης όσο και από το ρυθμό ανάπτυξης κρυστάλλων. Η προσθήκη παραγόντων πυρήνωσης βοηθά την κρυστάλλωση να ξεκινά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή σε χαμηλότερη υπέρψυξη, ακόμα και με τον ίδιο ρυθμό ψύξης (57).

Η πυρήνωση συμβαίνει όταν ένα πολυμερές περνά κάτω από το T_m του, όπου υπάρχει τάση για ευθυγράμμιση των αλυσίδων σχηματίζοντας μικρές διατεταγμένες περιοχές, γνωστές ως πυρήνες (ή έμβρυα). Ο σχηματισμός πυρήνων αποδείχθηκε μέσω πρώιμων πειραμάτων από τους Barnes (1906), Young (1911), Berkeley (1912) και Young και Van Sicklen (1913) να προκαλείται μέσω αναταραχής, μηχανικού σοκ, τριβής και ακραίες πιέσεις μέσα σε διαλύματα και τήγματα.

Αυτοί οι πυρήνες μπορούν να εξαφανιστούν και να ανασχηματιστούν ανάλογα με τον βαθμό της ελεύθερης ενέργειας που υπάρχει (Adam και Gibbs, 1965). Η πυρήνωση μπορεί να συμβεί μέσω δύο διαφορετικών διαδικασιών, όπως περιγράφεται από τον Wunderlich (1976) δηλαδή ομογενής και ετερογενής πυρήνωση.

9.2 Διαδικασία κρυστάλλωσης και πυρήνωσης

Στις θεωρίες της κρυστάλλωσης περιγράφεται ότι η διαδικασία της ανάπτυξης πραγματοποιείται μέσω δευτερογενούς πυρήνωσης, κατά την οποία η ανάπτυξη πραγματοποιείται από την προϋπάρχουσα κρυσταλλική επιφάνεια. Ανάλογα με το γεωμετρικό σχήμα των κρυστάλλων, η ανάπτυξη μπορεί να αναπτυχθεί σε 1-, 2- ή 3- διαστάσεις ως ράβδοι, δίσκοι και σφαίρες αντίστοιχα. Τα μόρια προστίθενται σε μια μοριακά ομαλή κρυσταλλική επιφάνεια, απαιτώντας τη δημιουργία λιγότερης νέας επιφάνειας ανά μονάδα όγκου του κρυστάλλου σε σύγκριση με την πρωτογενή πυρήνωση.

Στην περίπτωση των κρυσταλλικών πολυμερών η μακρομοριακή φύση των πολυμερών και η ύπαρξη κατανομής μοριακών βαρών (πολυδιασπορά) οδηγούν σε διεύρυνση της τήξης (περιοχή θερμοκρασιών τήξης και όχι σημείο τήξης). Η διεργασία της κρυστάλλωσης στα πολυμερή συνεπάγεται αναδίπλωση της αλυσίδας. Αυτό οδηγεί σε σχηματισμό εσωτερικών ατελειών των κρυστάλλων. Συνεπώς η πραγματική θερμοκρασία τήξης είναι χαμηλότερη από την ιδανική θερμοκρασία τήξης. Εξαιτίας της μακρομοριακής φύσης των πολυμερών και των μεταβολών εντροπίας διαμορφώσεων που σχετίζονται με την τήξη, η διεργασία της τήξης των πολυμερών εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης πολύ περισσότερο από ό,τι για τα απλά μόρια. Κανένα πολυμερές δεν είναι 100% κρυσταλλικό.

Για να προκληθεί κρυστάλλωση, είναι πάντα απαραίτητο να εφαρμοστεί υπέρψυξη ΔT , η οποία ορίζεται ως:

$$\Delta T = T_m^0 - T_c \quad (6.1)$$

όπου T_m^0 η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και T_c η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι ανάλογος της υπέρψυξης, όπως και το πάχος του κρυσταλλικού φυλλιδίου.

Η διαδικασία κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς εξαρτάται τόσο από θερμοδυναμικούς όσο και από κινητικούς παράγοντες, με τους δεύτερους συνήθως να κυριαρχούν. Ο κρύσταλλος που αναπτύσσεται σε δεδομένη θερμοκρασία είναι ο κρύσταλλος με τον υψηλότερο ρυθμό ανάπτυξης, όχι απαραίτητα εκείνος με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι μετασταθή, επειδή η κρυστάλλωσή τους δεν ολοκληρώνεται (δεν φτάνει ποτέ το 100%). Είναι δηλαδή κινητικά σταθερές δομές, αλλά δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, και γι' αυτό μπορούν να αναδιοργανωθούν και να τροποποιήσουν τη δομή τους με την πάροδο του χρόνου, υπό την επίδραση παραγόντων όπως η θερμοκρασία. Αυτό δίνει μεγάλη σημασία στο ιστορικό της παρασκευής ενός κρυστάλλου (53),(55).

Η ψυχρή κρυστάλλωση και η ανακρυστάλλωση κατά τη θέρμανση μπορούν να μετατρέψουν τη μετασταθή δομή σε μια πιο σταθερή, και οδηγούν σε αύξηση της παρατηρούμενης μέσω DSC ενθαλπίας τήξης. Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι μετατροπή άμορφου μέρους σε κρυσταλλικό, ενώ η ανακρυστάλλωση είναι μετατροπή μιας κρυσταλλικής φάσης σε μία άλλη, χαμηλότερης ενέργειας και μεγαλύτερης κρυσταλλικής τελειότητας (57).

Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η υπέρψυξη είναι πιο εκτεταμένη. Αυτό βελτιώνει τις θερμοδυναμικές συνθήκες κρυστάλλωσης, αλλά βλάπτει τις κινητικές (μοριακή κινητικότητα). Γι' αυτό, ο ρυθμός κρυστάλλωσης παρουσιάζει ένα μέγιστο, σε θερμοκρασία μεταξύ T_m και T_g . Η θερμοκρασία αυτή είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους, όμως ο μέγιστος ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται με αύξηση του μοριακού βάρους (19). Με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η κορυφή κρυστάλλωσης εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (57).

Η ομογενής πυρήνωση απαιτεί υψηλό βαθμό ελεύθερης ενέργειας για τις αλυσίδες ωστόσο, δεν είναι ο πρωταρχικός μηχανισμός πυρήνωσης λόγω της μικρής πιθανότητας τυχαίας διάταξης των αλυσίδων. Η ετερογενής πυρήνωση προκαλείται τεχνητά από ξένα σώματα ή προσμίξεις όπως σωματίδια σκόνης και είναι ο πιο συνηθής μηχανισμός που παρατηρείται στην κρυστάλλωση πολυμερών (Long et al., 1995). Ευνοείται περισσότερο θερμοδυναμικά, καθώς εμφανίζεται σε χαμηλότερους βαθμούς υπέρψυξης ($\Delta T = T_m^0 - T_c$), όπου T_m^0 είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και T_c είναι η θερμοκρασία τήξης κρυστάλλωσης), καθώς μειώνεται το φράγμα ελεύθερης ενέργειας, όπου λαμβάνει χώρα η πυρήνωση σε προϋπάρχουσα επιφάνεια.

Η διαδικασία αυτοπυρήνωσης (self-nucleation, SN) οδηγεί σε βελτιωμένους ρυθμούς κρυστάλλωσης, έτσι ώστε να λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση ακόμη και σε πολύ μικρές υπερψύξεις. Γι' αυτό τον λόγο, έχει ιδιαίτερη σημασία για τα πολυμερή που κρυσταλλώνονται αργά. Η θερμοκρασία αυτοπυρήνωσης, T_s , διαφέρει από πολυμερές σε πολυμερές. Κατά την αυτοπυρήνωση, δημιουργούνται σε ένα πολυμερικό υλικό αυτοπυρήνες (self-nuclei), με εφαρμογή ενός κατάλληλου θερμικού πρωτοκόλλου (58).

Σε ένα μίγμα ενός άμορφου με ένα κρυσταλλικό πολυμερές, συνήθως ο ρυθμός κρυστάλλωσης του κρυσταλλικού πολυμερούς μειώνεται από την παρουσία του άμορφου. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης της T_g της άμορφης φάσης. Μπορεί να συμβεί και το αντίθετο, δηλαδή η κρυστάλλωση να γίνει πιο γρήγορη λόγω της μείωσης της T_g (60).

Η κρυστάλλωση των πολυμερών καθορίζει τον τελικό βαθμό κρυσταλλικότητας και τη μορφολογία των υλικών μετά την επεξεργασία, που με τη σειρά τους καθορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες, τη διαστατική και θερμική σταθερότητα, τη διαπερατότητα σε αέρια και άλλες σημαντικές ιδιότητες (59).

9.3 Βαθμός κρυσταλλικότητας

Βαθμός κρυσταλλικότητας είναι το κλάσμα της μάζας του κρυσταλλικού πολυμερούς προς τη συνολική μάζα του δείγματος.

Οι παράγοντες που καθορίζουν την τάση του κάθε πολυμερούς να κρυσταλλώνεται είναι:

- Δομική κανονικότητα: Για να δράσουν αποτελεσματικά οι δευτερεύοντες διαμοριακοί δεσμοί κατά το σχηματισμό ενός κρυστάλλου πολυμερούς, είναι προϋπόθεση να υπάρξει ευθυγράμμιση και προσέγγιση των πολυμερικών αλυσίδων.
- Ευκαμψία αλυσίδας: Οι εύκαμπτες αλυσίδες κρυσταλλώνονται πιο εύκολα, οδηγώντας σε μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας.

– Διαμοριακοί δεσμοί: Αφού οι δευτερεύουσες ελκτικές δυνάμεις είναι υπεύθυνες για τους διαμοριακούς δεσμούς, τα πολυμερή που φέρουν ειδικές ομάδες που ενισχύουν τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μπορούν να κρυσταλλωθούν ευκολότερα.

Μερικά πολυμερή είναι άμορφα, μερικά είναι μερικώς κρυσταλλικά (ημι-κρυσταλλικά).

Ο πειραματικός προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας μπορεί να γίνει με:

- Περίθλαση ακτινών-X
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο
- Μέτρηση ειδικού όγκου
- Φασματοσκοπία NMR
- Μέτρηση ενθαλπίας τήξης (μέσω DSC) (25).

$$\% \text{crystallinity} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100\%$$

Όπου ρ_s = πυκνότητα του δοκιμίου

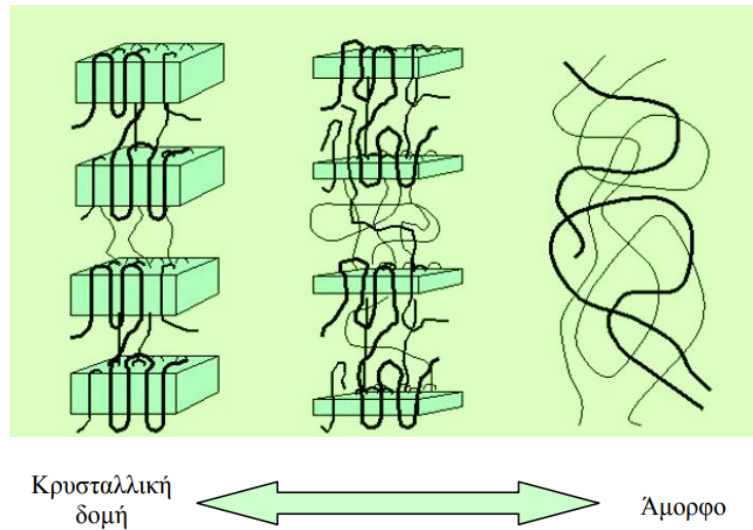
ρ_a = πυκνότητα άμορφου

ρ_c = πυκνότητα κρυσταλλικού

Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό κρυστάλλωσης και το μέγιστο βαθμό κρυσταλλικότητας

- 1) Τακτικότητα των διαμορφώσεων – ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται, τα ατακτικά όχι.
- 2) Πολικότητα, δεσμοί υδρογόνου (διαμοριακές δυνάμεις) αυξάνουν την κρυσταλλικότητα.
- 3) Η ύπαρξη πυρήνων ευνοεί την κρυστάλλωση
- 4) Η θερμοκρασία T και η πίεση P (κρυστάλλωση συμβαίνει σε θερμοκρασίες μεταξύ T_g και T_m και υψηλή πίεση ευνοεί την κρυστάλλωση
- 5) Ο ρυθμός ψύξης του τήγματος ή θέρμανσης ενός άμορφου πολυμερούς (αργοί ρυθμοί ευνοούν την κρυστάλλωση γιατί δίνουν χρόνο να βρεθεί το πολυμερές στην κατάλληλη θερμοκρασιακή περιοχή)
- 6) Οι πλευρικές ομάδες– κάποιες είναι συμβατές με τον κρύσταλλο ($-\text{CH}_2--\text{CHOH}-$, $\text{CF}_2--\text{C}(\text{O})-$), κάποιες όχι.

Αρκετά πολυμερικά υλικά είναι άμορφα και αρκετά είναι ημικρυσταλλικά. Η δομή ενός άμορφου κι ενός ημικρυσταλλικού υλικού φαίνεται στην Εικόνα 9.3.



Εικόνα 9.3 Δομή πολυμερούς σε σχέση με την κρυσταλλικότητά του (25)

Πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν μεγάλη κινητικότητα. Σε κάποια θερμοκρασία πάνω από την T_g οι αλυσίδες έχουν αρκετή ενέργεια για να σχηματίσουν διατεταγμένες διατάξεις και να υποστούν κρυστάλλωση. Η κρυστάλλωση είναι μια εξώθερμη διαδικασία, οπότε απελευθερώνεται θερμότητα στο περιβάλλον. Χρειάζεται λιγότερη θερμότητα για να διατηρηθεί ο ρυθμός θέρμανσης του δοχείου δείγματος ίδιος με εκείνον του δοχείου αναφοράς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της καταγεγραμμένης ροής θερμότητας. Εάν χρησιμοποιείται η σύμβαση «εξώθερμη – κάτω», τότε το αποτέλεσμα είναι μια βύθιση στη γραφική παράσταση της ροής θερμότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιωθεί ότι η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα στο δείγμα, να βρεθεί η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c και να προσδιοριστεί η λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ορίζεται ως το χαμηλότερο σημείο της βύθισης. Η λανθάνουσα θερμότητα (ενθαλπία) κρυστάλλωσης προσδιορίζεται από το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη.

9.4 Ανόπτηση

Με τον όρο ανόπτηση (annealing) αναφερόμαστε στην παρατεταμένη παραμονή ενός πολυμερούς σε σταθερή θερμοκρασία, μεταξύ των T_g και T_m , για κάποιο χρονικό διάστημα (57). Κατά την παραμονή αυτή, η δομή και η μορφολογία του πολυμερούς μεταβάλλονται, με αποτέλεσμα η T_g να αυξάνεται, πράγμα που βελτιστοποιεί τις εφαρμογές ενός υλικού. Μετά την ανόπτηση, η κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης εξαφανίζεται και εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή ανόπτησης (μεταξύ T_g και T_m).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 10^ο Πειραματικό μέρος και τεχνικές χαρακτηρισμού

Αποτελέσματα και συζήτηση - Πολυ(τερεφθαλικός προπυλενεστέρας) PPT

10.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

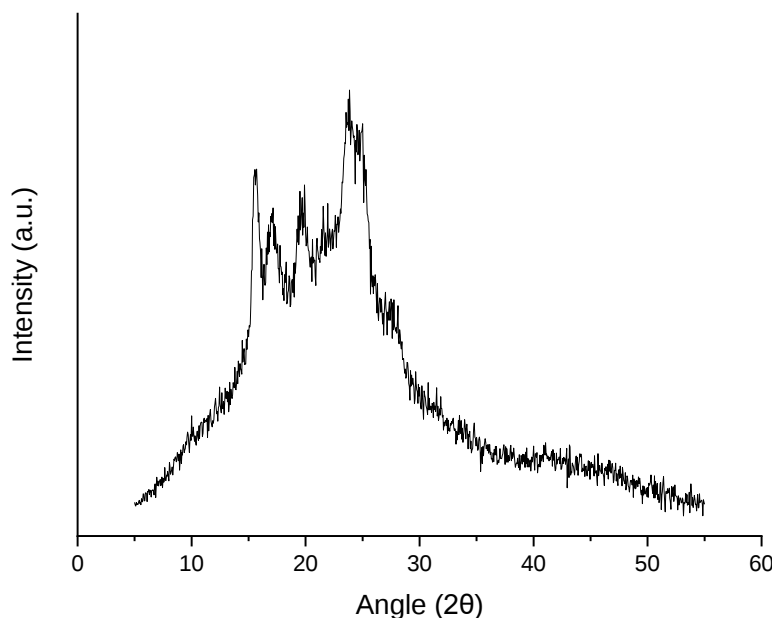
Μέσω της περίθλασης ακτινών-X ευρείας γωνίας (Wide-Angle X-ray Diffraction, WAXD) λαμβάνονται πληροφορίες για την δομή των στερεών σωμάτων, καθώς μπορεί να προσδιοριστεί μεταξύ άλλων ο βαθμός κρυσταλλικότητας, δηλαδή το ποσοστό του πολυμερούς που βρίσκεται σε κρυσταλλική φάση. Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 0,1 και 100 Å, δηλαδή της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης τους, καθιστώντας τις πλέον καταλληλότερες για τον προσδιορισμό αυτό (62). Μετά την εισαγωγή του δείγματος σε ειδικό φορέα του οργάνου με συγκεκριμένο προσανατολισμό ως προς την πηγή των ακτινών-X, μια λεπτή δέσμη τους προσπίπτει στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα ένα μέρος της τον διαπερνά, ενώ η υπόλοιπη σκεδάζεται ή περιθλάται σε διάφορες κατευθύνσεις ανάλογα με τις συνθήκες. Το μέρος της δέσμης που σκεδάζεται ή περιθλάται ανιχνεύεται είτε σε φιλμ ακτινών-X είτε από έναν ηλεκτρονικό ανιχνευτή στερεάς κατάστασης, σε γωνία 2θ ($2\theta > 1^\circ$) σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη ακτινών-X. Η ένταση των κορυφών του διαγράμματος που προκύπτει είναι ανάλογη της έντασης των ακτινών. Οι τιμές κρυσταλλικότητας μπορούν να υπολογιστούν από τα 90 γραφήματα WAXD από τις σχετικές περιοχές κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές, A_c και το άμορφο υπόβαθρο, A_{am} , χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$X_c = (1 + A_m/A_c)^{-1} \quad \text{Εξίσωση 10.2}$$

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη πηγή ακτινών-X είναι η λυχνία Coolidge, όπου οι ακτίνες X παράγονται όταν προσπέσουν στην αντικάθοδο ηλεκτρόνια από το πυρακτωμένο νήμα της καθόδου με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, υψηλής διαφοράς δυναμικού (20000-100000 Volt) μεταξύ της καθόδου και της αντικαθόδου. Η περίθλαση φέρει πολλά πλεονεκτήματα καθώς αποτελεί μία απλή, γρήγορη, εύχρηστη και μη καταστροφική για τα δείγματα μέθοδο και επιτρέπει ταυτόχρονο προσδιορισμό δύο ή και περισσότερων ενεργών συστατικών. Όμως δε διαθέτει υψηλά όρια ανίχνευσης και τα δείγματα που μπορούν να αναλυθούν πρέπει να είναι στερεά και μάλιστα κρυσταλλικά. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας x_c αξιολογήθηκε ως ο λόγος της ολοκληρωμένης κρυσταλλικής σκέδασης προς τη συνολική σκέδαση, τόσο κρυσταλλική όσο και άμορφη. Η ασυνάρτητη διασπορά ελήφθη δεόντως υπόψη.

Η περίθλαση ακτίνων X ευρέος φάσματος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής κατάστασης του PPT. Το προφίλ περίθλασης ακτίνων X για το PPT δείχνει το χαρακτηριστικό προφίλ της τρικλινούς φάσης PPT:3, μια οξεία ανάκλαση στις $15,7^\circ$ (0, 1, 0), τρεις ευρύτερες αντανάκλασεις τοποθετημένες αντίστοιχα στις $16,7^\circ$, $19,8^\circ$, $23,9^\circ$ (0,

$-1, 2, 0, 1, 2, -1, 0, 3$) και ακόμη μία οξεία ανάκλαση περίπου στις $27,3^\circ$ στην κλίμακα 2θ . Υπολογίστηκε ένα μοναδιαίο κελί με παραμέτρους $a = 0,466$, $b = 0,622(4)$, $c = 1,85$ nm και $\alpha = 98,3$, $\beta = 93$, $\gamma = 111,2^\circ$. Η υψηλότερη ένταση της κορυφής $(0, 1, 0)$, σε σχέση με εκείνη που λαμβάνεται από άλλους συγγραφείς από δείγματα οφείλεται στη μορφολογία του δείγματος.

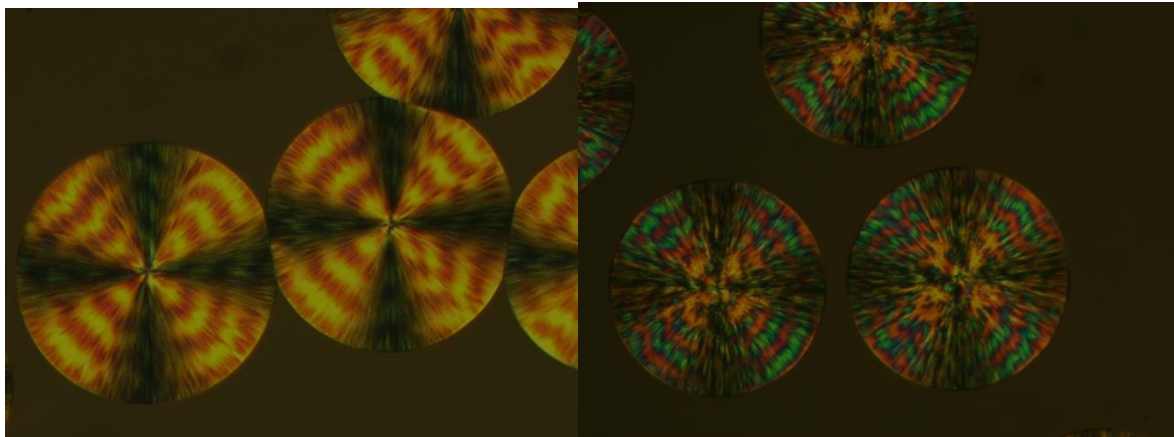


Σχήμα 10.1 Πρότυπα περίθλασης ακτινών X για το PPT

10.2 Οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (PLM)

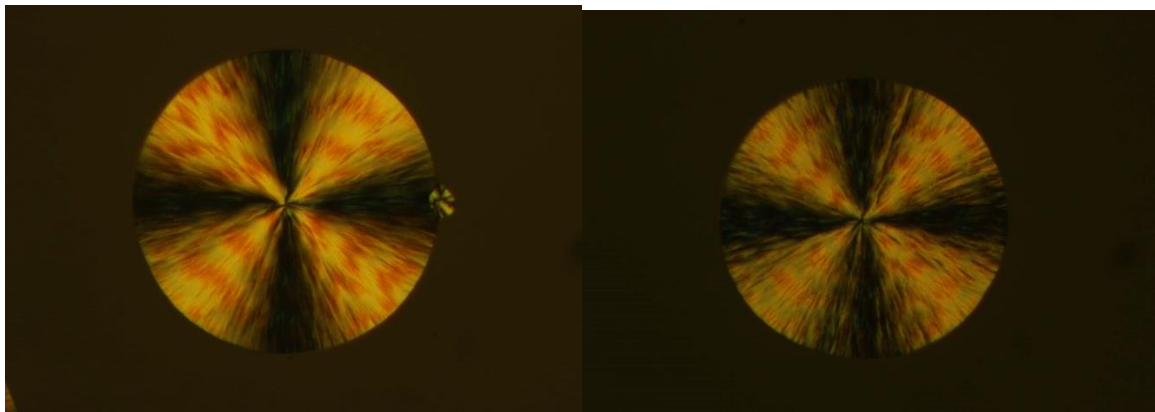
Η οπτική μικροσκοπία πολωμένου φωτός (Polarized Light Optical Microscopy, PLM) χρησιμοποιείται για την παρατήρηση της εμφάνισης των μιγμάτων στην κατάσταση τήγματος και της μορφολογίας που δημιουργείται μετά την κρυστάλλωση. Βρίσκει, κυρίως, εφαρμογή σε δείγματα που παρουσιάζουν διπλοδιαθλαστικότητα (birefringence), δηλαδή δείγματα των οποίων ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από την κατεύθυνση της πόλωσης, αλλά και διάδοσης του φωτός, όπου το πολωμένο φως αλληλοεπιδρά έντονα με το δείγμα και δημιουργεί έτσι αντίθεση με το φόντο. Όταν μια ακτίνα φωτός προσπίπτει σε ένα διπλοδιαθλαστικό υλικό, χωρίζεται με πόλωση σε δύο ακτίνες που παίρνουν ελαφρώς διαφορετικές διαδρομές. Η ευθυγράμμιση των πολυμερικών μορίων στα φυλλίδια των σφαιρόλιθων οδηγεί στην εμφάνιση διπλοδιαθλαστικότητας, που παράγει μια ποικιλία χρωματικών μοτίβων, συμπεριλαμβανομένου του σταυρού της Μάλτας, όταν οι σφαιρόλιθοι παρατηρούνται μεταξύ των διασταυρωμένων πολωτών σε ένα οπτικό πολωτικό μικροσκόπιο. Για την μελέτη της μορφολογίας των σφαιρόλιθων των κρυσταλλικών περιοχών των πολυμερών από ισόθερμη κρυστάλλωση σε ορισμένη θερμοκρασία, χρησιμοποιείται η PLM. Συγκεκριμένα, στην PLM, μια δέσμη πολωμένου φωτός προσπίπτει στο δείγμα και η κατάσταση πόλωσης του φωτός που πέρνα μέσα από το δείγμα ή ανακλάται από αυτό, ανιχνεύεται τοποθετώντας το δείγμα μεταξύ διασταυρωμένων πολωτών

(πολωτικών φίλτρων) ενός πολωτικού οπτικού μικροσκοπίου (62). Όπως προκύπτει από τις εικόνες προκύπτουν διαφορετικές μορφολογίες για το PPT στις διάφορες θερμοκρασίες ισόθερμης κρυστάλλωσης.



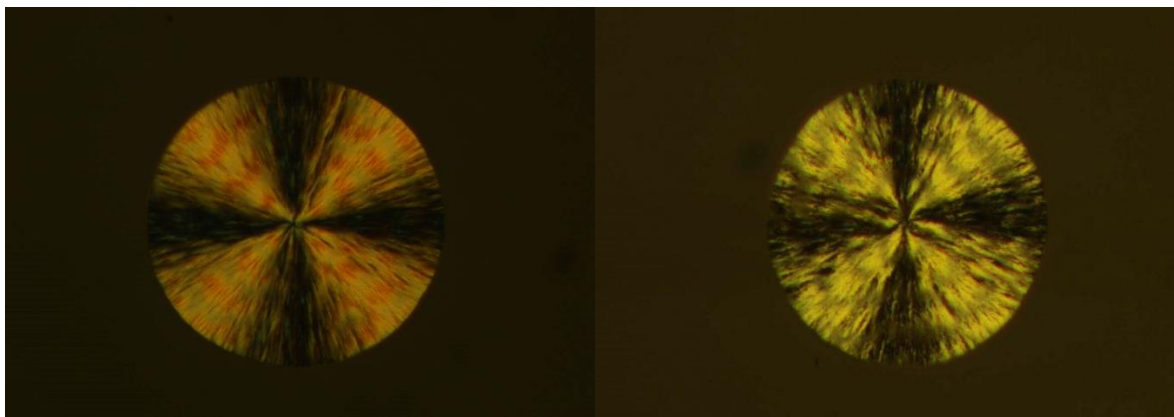
195°C

197 °C



200°C

204°C



204°C

208°C

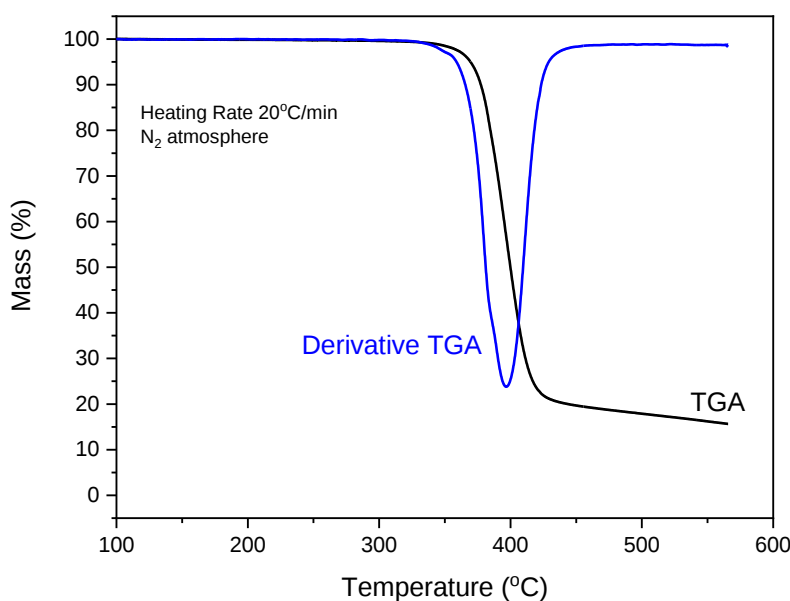
Εικόνα 10.2 Σειρά μικρογραφιών PLM σφαιρόλιθων PPT σε διαφορετικές θερμοκρασίες ισόθερμης κρυστάλλωσης

10.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού αλλά και το κλάσμα των πτητικών συστατικών του μέσω παρακολούθησης της μεταβολής της μάζας. Η παρακολούθηση αυτή γίνεται υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, συνήθως αέρας ή αδρανές αέριο όπως He ή N₂ και με γραμμική συνήθως αύξηση της θερμοκρασίας. Η καμπύλη που προκύπτει, από το θερμόγραμμα TG, δείχνει την εξάρτηση της μεταβολής της μάζας του δείγματος από τη θερμοκρασία ή τον χρόνο, ενώ η παράγωγός της, (DTG) εκφράζει τη μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (dm/dT) ή του χρόνου (dm/dt). Ακόμη, γίνεται προσδιορισμός της περιεκτικότητας της υγρασίας. Η οργάνολογία που χρησιμοποιείται είναι ένας θερμοζυγός, δηλαδή ένας ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας εφοδιασμένος με φούρνο, που περιβάλλει τον χώρο όπου αιωρείται το δείγμα. Αυτό αποτελείται από το υπό μελέτη υλικό τοποθετημένο μέσα σε καψίδιο αλουμινίου. Στον χώρο του φούρνου διατηρείται αδρανής ατμόσφαιρα με ρεύμα αζώτου. Η μέθοδος βρίσκει πληθώρα εφαρμογών, όπως στη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, στον υπολογισμό της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος, στην κινητική αποσύνθεση ενός προϊόντος, στην επίδραση διαβρωτικής ατμόσφαιρας στα υλικά και στη μέτρηση περιεκτικότητας σε υγρασία των πτητικών ουσιών ενός υλικού (57).

Για μελέτη της θερμικής διάσπασης του PPT χρησιμοποιήθηκε η θερμοσταθμική ανάλυση TGA που πραγματοποιήθηκε υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Η απώλεια βάρους πραγματοποιείται πρακτικά σε ένα βήμα και είναι 100%. Επιπλέον, το δείγμα χαρακτηρίζεται από καλή θερμική σταθερότητα. Η διάσπαση ξεκινάει από 370 °C και ολοκληρώνεται στους 420 °C, με τη μέγιστη ταχύτητα στους 402 °C. Η παρουσία του δακτυλίου βενζολίου απέδωσε ελαφρώς υψηλότερη θερμική σταθερότητα στο PPT όπως επίσης παρατηρήθηκε σε παρόμοιες βιβλιογραφικές αναφορές.



Εικόνα 10.3 Θερμόγραμμα TGA για το PPT, που καταγράφηκε κατά τη θέρμανση στους 20°C/min υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

10.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC)

Η τεχνική αναπτύχθηκε από τους E. S. Watson και M. J. O'Neill το 1962, εισήχθη στο εμπόριο το 1963 στο συνέδριο του για την αναλυτική χημεία και την εφαρμοσμένη Φασματοσκοπία. Το πρώτο αδιαβατικό θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης που μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη Βιοχημεία αναπτύχθηκε από τον P. L. Privalov το 1964.

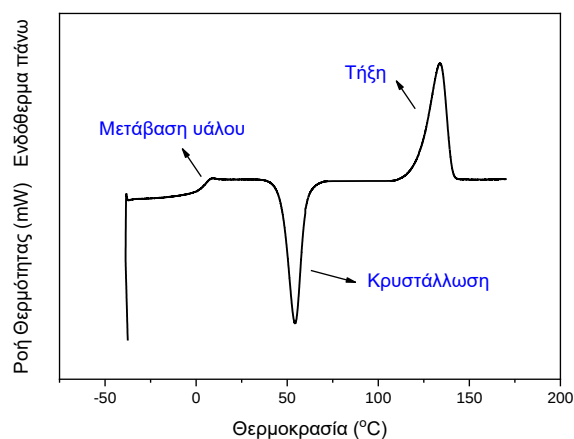
Είναι μια θερμιδομετρική μέθοδος στην οποία καταγράφονται διαφορές ενέργειας. Ιστορικά, η DSC είναι μια εξέλιξη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και οι δύο τεχνικές έχουν κοινή προέλευση στη μέτρηση της θερμοκρασίας. Η θεμελιώδης έννοια και των δύο τεχνικών είναι η προσομοίωση των μετρήσεων των θερμικών μεταβολών σε ένα δείγμα σε σχέση με ένα θερμικά αδρανές σημείο αναφοράς, καθώς και τα δύο υποβάλλονται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Στην κλασική DTA, η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και αναφοράς μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ σε DSC, η διαφορά ενέργειας μεταξύ δείγματος και αναφοράς μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, η DSC είναι απλώς "ποσοτική DTA", ή ακριβέστερα, η DSC είναι ένας συνδυασμός της DTA και της αδιαβατικής θερμιδομετρίας. Η DSC είναι η πιο πρόσφατη τεχνολογική τεχνική και αναπτύχθηκε για την ποσοτική θερμιδομετρία μετρήσεων σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών από το περιβάλλον έως 1500°C. Η DTA δεν είναι κατάλληλη για τέτοιες μετρήσεις ακριβείας και έχει σταδιακά αντικατασταθεί από την DSC, ακόμη και για υψηλές θερμοκρασίες, ως η κύρια τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η DSC είναι μια "διαφορική θερμιδομετρία" που επιτυγχάνει μια συνεχή σύνδεση μεταξύ δείγματος και αναφοράς.

Αρχή: Είναι μια τεχνική κατά την οποία η ενέργεια που απαιτείται για την εγκαθίδρυση μιας μηδενικής θερμοκρασιακής διαφοράς μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

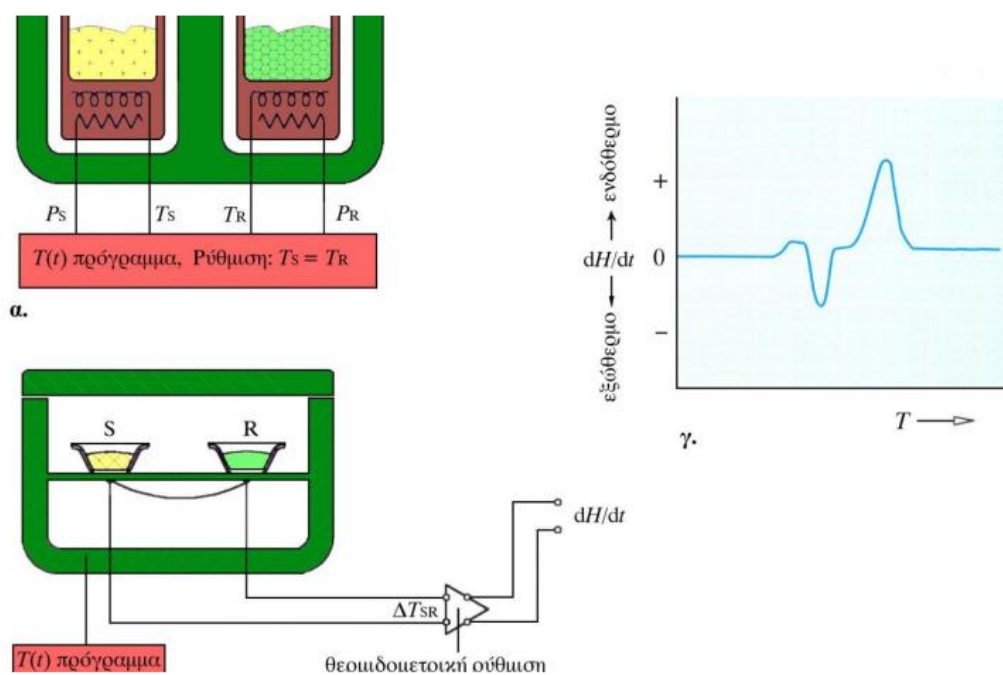
Το δείγμα και το υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές θερμαντήρες με τέτοιο τρόπο ώστε η θερμοκρασία τους να διατηρείται ίση, ενώ οι θερμοκρασίες αυξάνονται ή μειώνονται γραμμικά. Χρησιμοποιείται ευρέως για τη μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και χαρακτηρισμού του πολυμερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα άμορφο πολυμερές ή ένα άμορφο τμήμα κρυσταλλικού πολυμερούς μετατρέπεται από την σκληρή εύθραυστη κατάσταση σε μαλακή και ελαστική.

DSC αντιστάθμισης ισχύος (power compensated DSC): δείγμα και υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες, ενώ συγχρόνως αυξάνουν ή μειώνονται γραμμικά.

DSC ροής θερμότητας (heat flux): μετρείται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος.



Σχήμα 10.4 Απεικόνιση των κύριων φαινομένων που ανιχνεύονται με DSC σε ένα πολυμερές.

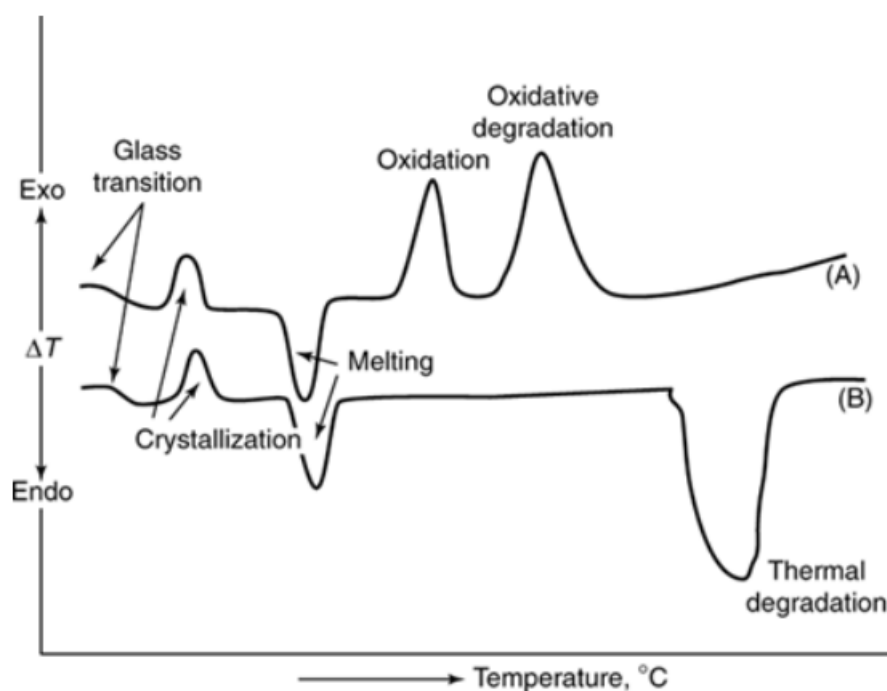


Σχήμα 10.4.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC.

α. Σχηματική παράσταση ενός DSC αντιστάθμισης ενέργειας

β. Σχηματική παράσταση ενός DSC ροής θερμότητας

γ. Τυπική μορφή θερμοδιαγράμματος DSC. Η μορφή αυτής αποτελεί τη βάση για ποιοτικές αναλύσεις, ενώ το εμβαδόν των κορυφών (A) αποτελεί τη βάση για ποσοτικές μετρήσεις.



Σχήμα 10.4.2 Σχηματικές καμπύλες DSC που δείχνουν διαφορετικές μεταβάσεις και αντιδράσεις ενός πολυμερούς, που κυμαίνονται από χαμηλές θερμοκρασίες έως προοδευτικά υψηλότερες θερμοκρασίες. Α στο οξυγόνο και Β σε άζωτο.

Ξεκινώντας από τη χαμηλότερη θερμοκρασία, η πρώτη ασυνέχεια που παρατηρείται είναι η υαλώδης μετάπτωση, η οποία εμφανίζεται ως μετατόπιση της γραμμής βάσης που αντιστοιχεί στη διαφορά θερμοχωρητικότητας του δείγματος πριν και μετά τη μετάβαση. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για να επισημάνετε την ακριβή θέση στην καμπύλη όπου η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g καταγράφεται. Το μέγεθος της μετατόπισης της γραμμής βάσης (ΔC_p) κατά τη διάρκεια της υαλώδους μετάπτωσης σχετίζεται με τη συγκέντρωση άμορφων αλυσίδων στο δείγμα και επηρεάζεται από άλλους παράγοντες όπως η μοριακή κινητικότητα και ο ελεύθερος όγκος.

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, μπορεί να υπάρξει μια ψυχρή κορυφή κρυστάλλωσης (T_c , εξώθερμη), ακολουθούμενη από κρυσταλλική κορυφή τήξεως (T_m , ενδόθερμη). Η ένταση της κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης εξαρτάται από την προϊστορία του δείγματος. Δεν θα υπάρχει καθόλου εάν το δείγμα ψύχεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες από την κατάσταση τήξεως ή εάν έχει ανοπτηθεί σε σταθερή θερμοκρασία κάτω του T_m έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία κρυστάλλωσης. Εάν το δείγμα θερμανθεί πάνω από T_m και στη συνέχεια ψύχεται αργά σε χαμηλή θερμοκρασία και σαρώνεται ξανά, η ενθαλπία ή η περιοχή κάτω από την καμπύλη τήξης θα σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα κρυσταλλικού υλικού στο πολυμερές ή τον βαθμό κρυσταλλικότητας. Μέχρι αυτό το σημείο, οι μεταβάσεις που αναφέρονται οφείλονται σε φυσικές αλλαγές και είναι αναστρέψιμες. Οι φυσικές μεταβάσεις δεν συνοδεύονται από καμία αλλαγή βάρους και δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον (άζωτο ή οξυγόνο). Έτσι, δεν μπορούν να παρακολουθούνται χρησιμοποιώντας TGA, καθώς δεν υπάρχει απώλεια βάρους.

Σε ακόμη υψηλότερη θερμοκρασία (150 – 220°C), εάν το πολυμερές είναι ελαστομερές, παρασκευασμένο με όλα τα βουλκανιστικά συστατικά ή μη σκληρυμένο μονομερές θερμοσκληρυνόμενου τύπου, θα πρέπει να εμφανίζεται εξώθερμο που υποδεικνύει την

αντίδραση σκλήρυνσης (δεν φαίνεται στο σχήμα). Ο προσδιορισμός της ενθαλπίας DSC (από την περιοχή κάτω από το εξώθερμο) είναι μία από τις μεθόδους για τον προσδιορισμό του βαθμού σκλήρυνσης ενός ελαστομερούς σκευάσματος ή ενός θερμοσκληρυνόμενου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο ελέγχου ποιότητας.

Σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (250-500°), το πολυμερές υφίσταται αποδόμηση, με αποτέλεσμα τη διάσπαση της κύριας αλυσίδας, τη διασύνδεση, την ανακύκλωση και την απώλεια πτητικών θραυσμάτων. Σε μια αδρανή ατμόσφαιρα, το μοτίβο αποδόμησης μπορεί να είναι ενδοθερμικό, εξώθερμο ή και τα δύο, ενώ στο οξυγόνο ή στον αέρα, είναι πάντα εξώθερμο. Όπως αναμενόταν, η αποικοδόμηση συμβαίνει σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία στο οξυγόνο από ό, τι στο άζωτο. Τα πρότυπα αποικοδόμησης DSC στο άζωτο και το οξυγόνο έχουν χρησιμοποιηθεί για την ταυτοποίηση πολλών πολυμερών. Οι καμπύλες DSC στο καθεστώς αποδόμησης μπορεί να τείνουν να είναι ακανόνιστες λόγω της απώλειας μάζας που μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια του συμβάντος αποικοδόμησης.

Όλα τα άμορφα πολυμερή γίνονται άκαμπτα και τελικά εύθραυστα σαν γυαλί, αν ψυχθούν επαρκώς. Η περιοχή θερμοκρασίας όπου λαμβάνει χώρα η φυσική μετάβαση από ελαστική σε υαλώδη κατάσταση ονομάζεται "γυαλινή μετάβαση". Χαρακτηρίζεται από μια αλλαγή βήματος στο C_p . Η υαλώδης μετάπτωση καλύπτει ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (10 – 15°C) για καθαρά, μη διασταυρωμένα πολυμερή και ευρύτερα για μείγματα, γεμάτα και διασταυρωμένα πολυμερή). Ένα καθορισμένο σημείο σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ή T_g .



Εικόνα 10.4 Διαφορικό Θερμιδόμετρο Σάρωσης Shimadzu DSC-60

10.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Ταχείας Σάρωσης (FSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι η πιο σημαντική μέθοδος στη θερμική ανάλυση. Μετρά τη ροή θερμότητας προς ή από ένα δείγμα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου και επιτρέπει έτσι την ποσοτική εκτίμηση των φυσικών μεταβάσεων και των χημικών αντιδράσεων. Το FSC φέρνει επανάσταση στην μέθοδο DSC ταχείας σάρωσης. Το όργανο μπορεί να αναλύσει διαδικασίες αναδιοργάνωσης που ήταν προηγουμένως αδύνατο να μετρηθούν.

Το FSC μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ρυθμούς θέρμανσης μερικών δεκάδων χιλιάδων Kelvin ανά δευτερόλεπτο και επίσης να εκτελεί μετρήσεις σε σχετικά χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης. Αυτό σημαίνει ότι οι ρυθμοί σάρωσης των συμβατικών οργάνων DSC και του FSC επικαλύπτονται, γεγονός που καθιστά δυνατή την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Το FSC χρησιμοποιεί έναν αισθητήρα τσιπ (UFS1) βασισμένο στην τεχνολογία MEMS. Ο αισθητήρας αποτελείται από δύο τμήματα, το ένα για το δείγμα και το άλλο για την αναφορά. Κάθε τμήμα αποτελείται από μια λεπτή μεμβράνη στην οποία βρίσκεται η ενεργός ζώνη, ο πραγματικός κλίβανος DSC με τους αισθητήρες. Η ενεργός ζώνη του UHF1 έχει διάμετρο 0,5mm. Το FSC είναι εξοπλισμένο με ένα μικροσκόπιο για να διευκολύνει τον αξιόπιστο χειρισμό των δειγμάτων. Η τοποθέτηση του δείγματος στον αισθητήρα πραγματοποιείται με τη χρήση μιας λεπτής τρίχας βούρτσας με φυσικά αναπτυγμένο άκρο.

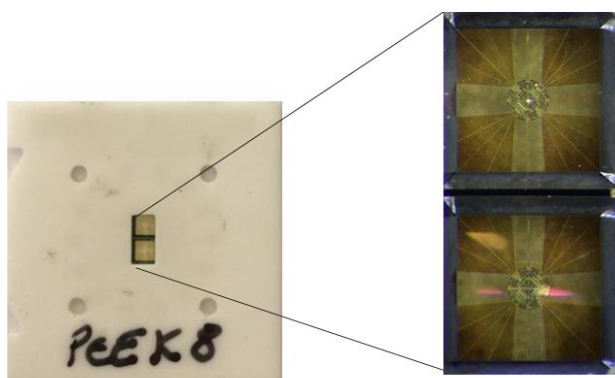
Οι μετρήσεις FSC επιτρέπουν:

- 1) Εξαιρετικά υψηλούς ρυθμούς θέρμανσης - καταστολή των διαδικασιών αναδιοργάνωσης
- 2) Υπερ-υψηλούς ρυθμούς ψύξης - επιτρέπουν το σχηματισμό υλικών με καθορισμένες δομικές ιδιότητες
- 3) Υψηλή ευαισθησία - επιτρέπει μετρήσεις σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης που επικαλύπτονται με τη συμβατική DSC
- 4) Ευρύ φάσμα θερμοκρασιών - εκτέλεση μετρήσεων από -95 έως 1000 °C
- 5) Αεροστεγής κεφαλή μέτρησης - διερεύνηση δειγμάτων υπό καθορισμένες ατμόσφαιρες
- 6) Αισθητήρας ταχείας απόκρισης - επιτρέπει την μελέτη της κινητικής εξαιρετικά γρήγορων αντιδράσεων ή διεργασιών κρυστάλλωσης
- 7) Απλότητα χρήσης - από την εύκολη προετοιμασία του δείγματος και την αλλαγή του αισθητήρα έως την εύκολη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων
- 8) Περιβάλλον χωρίς οξυγόνο - προστασία του δείγματος από την οξείδωση
- 9) Φιλική προς τον χρήστη εργονομία - για εύκολη και γρήγορη προετοιμασία του δείγματος και αλλαγή του αισθητήρα



Εικόνα 10.5 FSC Chip Sensor

Οι μετρήσεις FSC πραγματοποιήθηκαν σε μικρά δείγματα με τυπική μάζα περίπου 50 ng. Για την παρασκευή τέτοιων δειγμάτων, ένα μέρος του κομματιού κόκκου στερεώθηκε σε μικροτόμο λεπίδας ξυραφιού και κατασκευάστηκαν λεπτές πλάκες περίπου 10 μm. Με τη βοήθεια μικροσκοπίου και νυστέρι το φιλμ χωρίστηκε σε μικρά μέρη με χαρακτηριστικό μήκος άκρης 50 μm. Χρησιμοποιώντας τρίχα με φυσική άκρη το δείγμα μεταφέρθηκε και τοποθετήθηκε στον πλευρικό κλίβανο δείγματος του αισθητήρα UFS1. Στη συνέχεια το δείγμα θερμάνθηκε σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία τήξης του για να εξασφαλιστεί καλή θερμική επαφή. Εάν το δείγμα σχημάτιζε μηνίσκο μετά τη θέρμανση, στη συνέχεια επαλείφονταν στον αισθητήρα χρησιμοποιώντας ένα λεπτό χάλκινο σύρμα. Το πάχος του δείγματος υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 5 μm.



Εικόνα 10.5.1 Τσιπ FSC με μεγεθυμένη κεντρική περιοχή που δείχνει την περιοχή δείγματος με δείγμα, άνω μεμβράνη και μεμβράνη αναφοράς, κάτω μεμβράνη

Η περιοχή δειγμάτων στον αισθητήρα τσιπ διαθέτει ένα θερμοστοιχείο πολυπυριτίου 8 θερμοστοιχείων που μετρά την ανύψωση της θερμοκρασίας σε σχέση με το πλαίσιο πυριτίου. Το πλαίσιο πυριτίου λειτουργεί ως απαγωγός θερμότητας, διατηρώντας σταθερή θερμοκρασία σε όλα τα πειράματα, -90°C. Κάθε περιοχή δείγματος διαθέτει 2 θερμαντήρες: ο ένας διατηρεί τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη μέθοδο προγραμματισμού και ο άλλος εξισώνει τη θερμοκρασία του δείγματος με την προγραμματισμένη θερμοκρασία. Έξω από την περιοχή δείγματος 0,5 mm μόνο 0,15 mm εμπλέκεται αποτελεσματικά στη θέρμανση και την ψύξη- πιο μακριά οι μεταβολές της θερμοκρασίας είναι ασήμαντες (Poel et al., 2012).



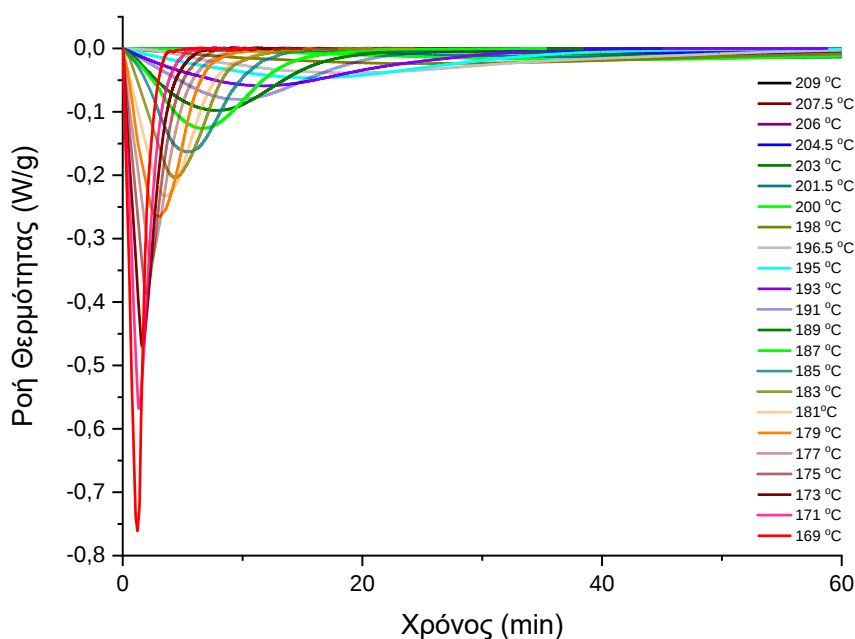
Εικόνα 10.5.2 Μηχάνημα Flash DSC

Κεφάλαιο 11° Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

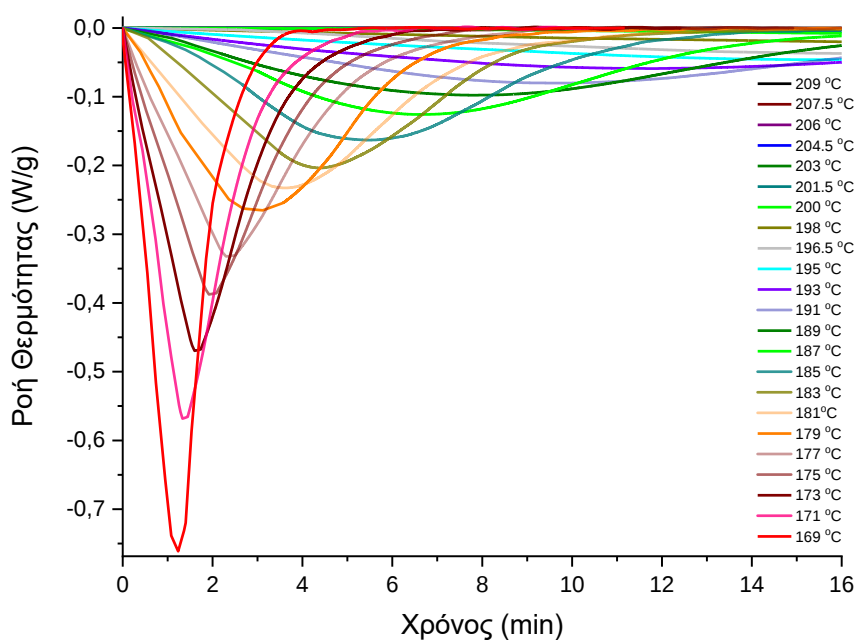
11.1 Μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από τήγμα με συμβατικό DSC

Για την μελέτη της ισόθερμης κρυστάλλωσης, έχουμε γρήγορη ψύξη του δείγματος από το τήγμα στην επιθυμητή θερμοκρασία T_c ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση κατά την ψύξη, και παραμένει σε αυτή για ορισμένο χρονικό διάστημα (57). Κατά την παραμονή αυτή, παρατηρείται έκλυση σημαντικού ποσού θερμότητας (ενθαλπία κρυστάλλωσης), το οποίο μπορεί να καταγραφεί με χρήση DSC και είναι ανάλογο του βαθμού κρυσταλλικότητας.

Η ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα μελετήθηκε για εύρος τιμών μεταξύ 169°C και 209°C μέσω DSC. Οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης που καταγράφηκαν φαίνονται στο Σχήμα 11.1. Από το σχήμα συμπεραίνεται πως με αύξηση της T_c , ο χρόνος κρυστάλλωσης αυξήθηκε σημαντικά, κάτι που ήταν αναμενόμενο καθώς η κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης, η υπέρψυξη, σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι πολύ μικρή. Πριν την λήψη των θερμογραμμάτων αυτών, προηγήθηκε θέρμανση των δειγμάτων με $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως του 260°C με στόχο την διαγραφή της θερμικής ιστορίας του δείγματος. Η ανώτερη τιμή της θέρμανσης επιλέχθηκε με βάση δύο παραμέτρους, (47-48) πρώτον να είναι υψηλότερη του σημείου τήξης αλλά όχι και τόσο υψηλή έτσι ώστε να επέλθει θερμική αποδόμηση των πολυμερικών αλυσίδων. Στον Πίνακα 11.1 υπάρχουν οι ενθαλπίες ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και στο Σχήμα 11.1.2 η μεταβολή αυτών συναρτήσει της T_c .



(α)

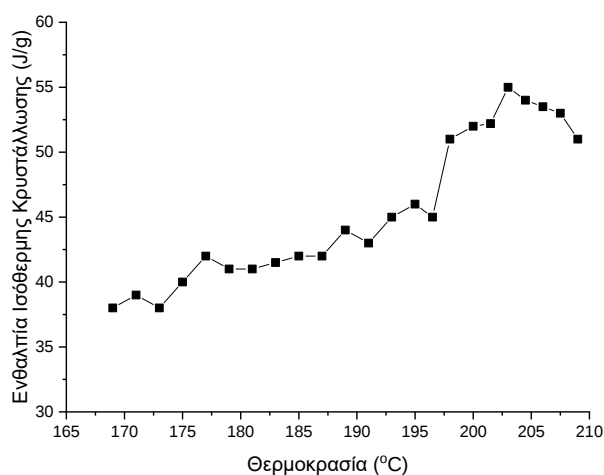


(β)

Σχήμα 11.1 α) Εξώθερμες κορυφές ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και β) μεγέθυνση στη περιοχή χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πιο γρήγορη

Πίνακας 11.1 Ενθαλπίες ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα για τις αναγραφόμενες θερμοκρασίες

T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
169	38	193	45
171	39	195	46
173	38	196,5	45
175	40	198	51
177	42	200	52
179	41	201,5	52,2
181	41	203	55
183	41,5	204,5	54
185	42	206	53,5
187	42	207,5	53
189	44	209	51
191	43	193	45

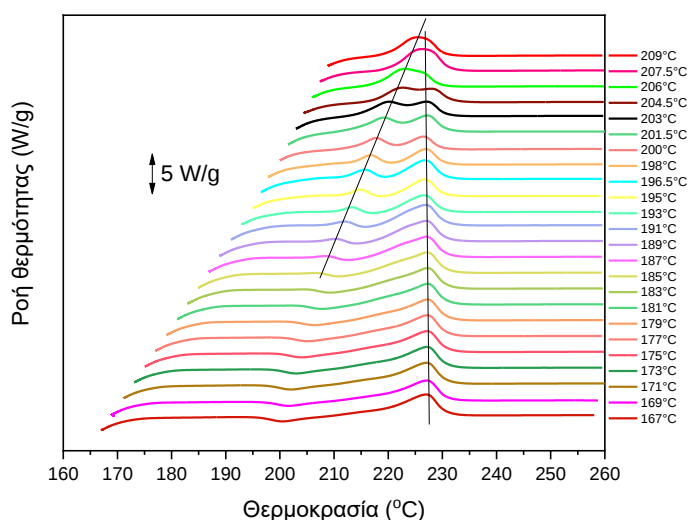


Σχήμα 11.1.2 Μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ΔH_c , με αύξηση της θερμοκρασίας για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

Στις περιπτώσεις αύξησης της θερμοκρασίας καταλήγουμε και σε μεγαλύτερη ενθαλπία, το οποίο σημαίνει μεγαλύτερο απόλυτο βαθμό κρυσταλλικότητας.

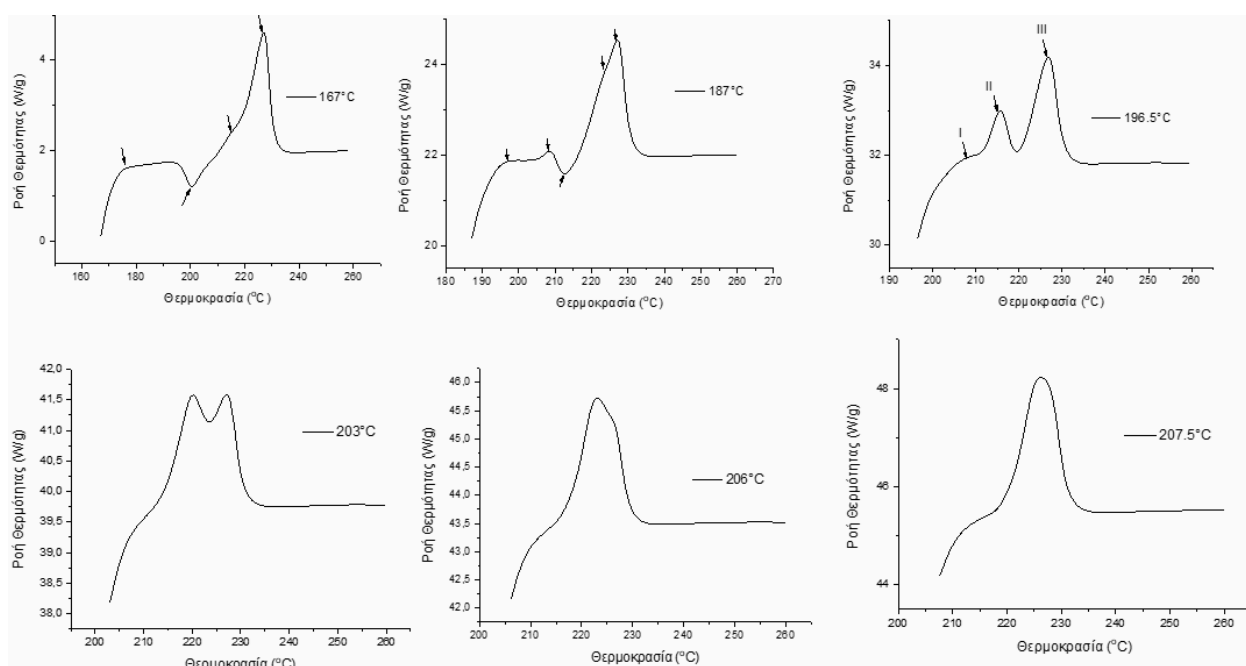
11.2 Συμπεριφορά της τήξης του PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Στο Σχήμα 11.2 φαίνονται οι σαρώσεις θέρμανσης με 20°C/min μετά από την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT, όπου παρατηρείται συμπεριφορά πολλαπλής τήξης. Η παρουσία των πολλαπλών ενδόθερμων κορυφών τήξης μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όμως για τους πολυεστέρες αποδίδεται στον πολυμορφισμό, δηλαδή στην ύπαρξη περισσότερων του ενός τύπου κρυστάλλων στη κρυσταλλική δομή και στο μηχανισμό τελειοποίηση δομής δηλαδή τήξη – μερική τήξη – ανακρυστάλλωση – νέα τήξη (49).



Σχήμα 11.3 Σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα στις αναφερόμενες θερμοκρασίες

Ο αριθμός κορυφών τήξης εξαρτάται από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παράγονται κρύσταλλοι, οι οποίοι είναι θερμοδυναμικά ασταθείς γιατί υπάρχει μεγάλη υπέρψυξη που σημαίνει μεγάλη ωθούσα δύναμη άρα και μεγάλη ταχύτητα. Όταν υπάρχει μεγάλη ταχύτητα οι διεργασίες δεν προλαβαίνουν να πραγματοποιηθούν σωστά. Έτσι προκύπτουν κρύσταλλοι που είναι ασταθείς, έχουν ατέλειες και είναι μικροί, δηλαδή έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια. Οι κρύσταλλοι γενικά λιώνουν ή τουλάχιστον ξεκινάν να λιώνουν σε λίγο μεγαλύτερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Το συμπέρασμα είναι ότι στην περίπτωση που αρχίζουν να λιώνουν σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, απέχουν πάρα πολύ από το μέγιστο της τήξης, ενώ οι σταθεροί κρύσταλλοι (οι πολύ μεγάλοι και χωρίς ατέλειες) έχουν θερμοκρασία τήξης το θερμοδυναμικό σημείο τήξης. Όταν λοιπόν έχουμε κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία έχουμε δομές ασταθείς, άρα παρατηρούμε το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης.



Σχήμα 11.3.1 Μεγέθυνση των αναγραφόμενων θερμοκρασιών για σαρώσεις θέρμανσης DSC για το PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Απομονώσαμε ενδεικτικά διαγράμματα θέρμανσης και παρατηρούμε πως μετά από κρυστάλλωση στους 167 °C εμφανίζεται μια εξώθερμη κορυφή στους 200 °C (και αποδίδεται στην ανακρυστάλλωση). Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης χάνεται, τα συστήματα σταθεροποιούνται και εμφανίζεται προοδευτικά μία κορυφή τήξης.

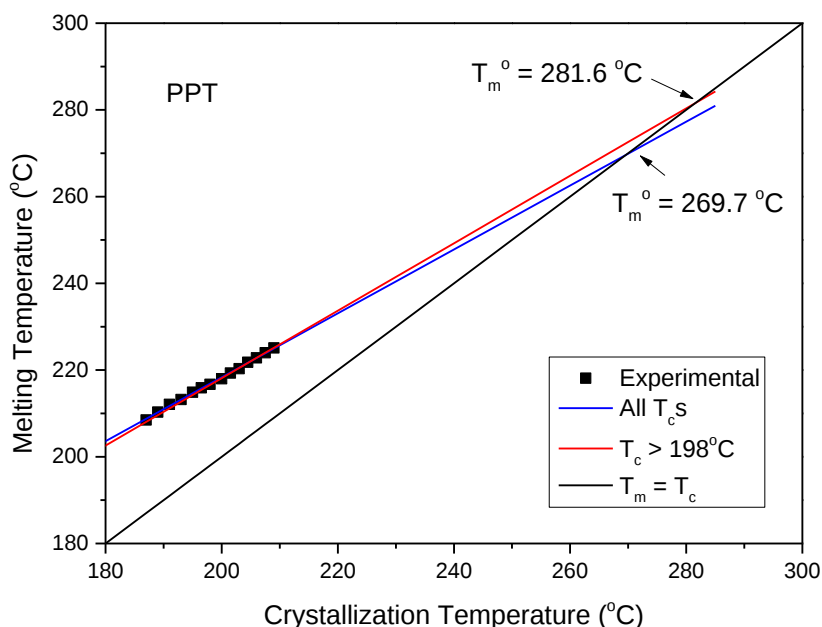
11.3 Γραμμική μέθοδος Hoffman-Weeks για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας του PPT

Ως θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (equilibrium melting temperature) (T_m^0) ενός κρυστάλλου πολυμερούς ορίζεται η θερμοκρασία τήξης ενός τέλει κρυστάλλου που σχηματίζεται από αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους. Αποτελεί σημαντικό μέγεθος, καθώς μέσω αυτής μπορεί να οριστεί η ωθούσα δύναμη της κρυστάλλωσης. Στα περισσότερα πολυμερή, η T_m^0 δεν μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, δεδομένου ότι η κρυστάλλωση των πολυμερών συμβαίνει σε συνθήκες μακριά από την ισορροπία, όπου ευνοείται κινητικά ο σχηματισμός των φυλλιδίων αναδιπλούμενης αλυσίδας έναντι του σχηματισμού (63) κρυστάλλων εκτεταμένης αλυσίδας. Για αυτό το λόγο γίνονται ουσιαστικά εκτιμήσεις της μέσω προσεγγίσεων.

Η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας (T_m^0) του PPT υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη γραμμική μέθοδο Hoffman-Weeks, η οποία αποτελεί μια προσέγγιση της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας:

$$T_m = T_m^0(1 - 1/2\beta) + (1/2\beta) * T_c \quad \text{Εξίσωση 11.3}$$

όπου T_m η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης ενός κρυστάλλου που σχηματίζεται σε μια θερμοκρασία T_c , β είναι ο λόγος του πάχους των ώριμων κρυσταλλιτών προς το πάχος των αρχικών. Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκε το διάγραμμα των μετρούμενων θερμοκρασιών τήξης, T_m , των δειγμάτων PPT που κρυσταλλώθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης, T_c , ως συνάρτηση των τελευταίων. Η τομή της γραμμικής προέκτασης των πειραματικών τιμών με τη γραμμή $T_m = T_c$, έδωσε $T_m^0 = 281.6^\circ\text{C}$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.3.



Σχήμα 11.3 Διάγραμμα Hoffman – Weeks για τον υπολογισμό του σημείου τήξης ισορροπίας (T_m^0) του PPT

Για τον υπολογισμό αυτό λαμβάνουμε την υψηλότερη τιμή 281.6 °C, Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα για τήξη μετά από κρυστάλλωση για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 198 °C, αποφεύγουμε την επίδραση της ανακρυστάλλωσης, η οποία οδηγεί σε σφάλματα, κατά την επόμενη θέρμανση και για αυτό εξάγουμε μεγαλύτερη τιμή και πιο ορθά αποτελέσματα. Σε προηγούμενη μελέτη της ομάδας μας όπου προσδιορίστηκε η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας λαμβάνοντας όμως υπόψη τη θερμοκρασία τήξης μετά από κρυστάλλωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η τιμή της θερμοκρασίας τήξης ισορροπίας είχε βρεθεί 148°C (49). Άρα είναι σημαντική η επιλογή της περιοχής θερμοκρασιών κρυστάλλωσης. Πιο ρεαλιστικά είναι τα αποτελέσματα όταν χρησιμοποιούνται δεδομένα από μελέτη κρυστάλλωσης σε υψηλές θερμοκρασίες για αποφυγή της ανακρυστάλλωσης όπως σε αυτή την εργασία.

11.4 Κινητική της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT

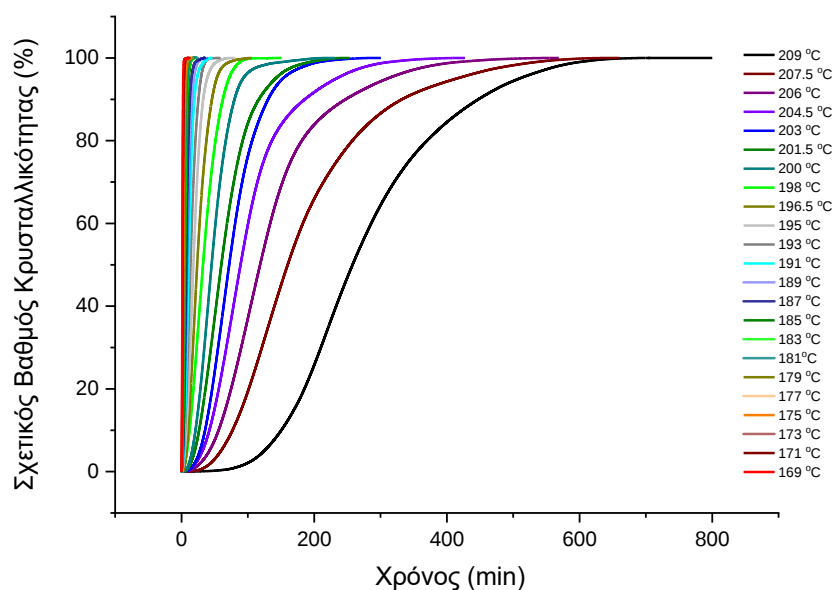
Ο σχετικός βαθμός της κρυσταλλικότητας, $X(t)$, μπορεί να υπολογισθεί από τη σχετική ολοκλήρωση των καμπυλών ισόθερμης κρυστάλλωσης σύμφωνα με την εξίσωση που έχει ήδη αναφερθεί:

$$X(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}$$

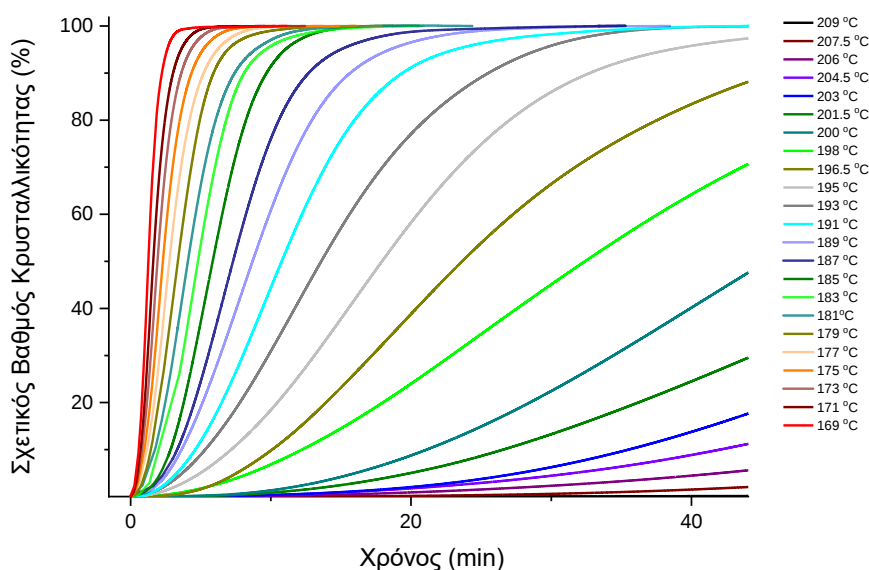
Εξίσωση 11.4

Όπου όπου dH_c η μετρούμενη ενθαλπία κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια ενός απειροελάχιστου χρονικού διαστήματος dt .

Στο Σχήμα 11.4 φαίνεται η εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας $X(t)$ με τον χρόνο σε διάφορες θερμοκρασίες για το PPT, με την αναμενόμενη σιγμοειδή εξάρτηση από τον χρόνο. Η χρονική εξάρτηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας περιέχει δύο μέρη: τη γρήγορη πρωτογενή κρυστάλλωση (αρχική πυρήνωση και ανάπτυξη) και την αργή δευτερογενή κρυστάλλωση (εσωτερικές τροποποιήσεις και αύξηση πάχους/συνένωση φυλλιδίων, αύξηση βαθμού κρυσταλλικότητας και τελειοποίηση σφαιρόλιθων). Παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, έχουμε και αύξηση του απαιτούμενου χρόνου κρυστάλλωσης, δηλαδή γίνεται αντιληπτό πως το πολυμερές κρυσταλλώνεται ταχύτερα σε χαμηλότερη θερμοκρασία και η κρυστάλλωση επιβραδύνεται σε υψηλές T_c . Αυτό είναι αναμενόμενο αφού χαμηλή θερμοκρασία κρυστάλλωσης σημαίνει μεγάλο βαθμό υπέρψυξης, άρα μεγάλη ωθούσα δύναμη για κρυστάλλωση, άρα υψηλή ταχύτητα κρυστάλλωσης.



(α)

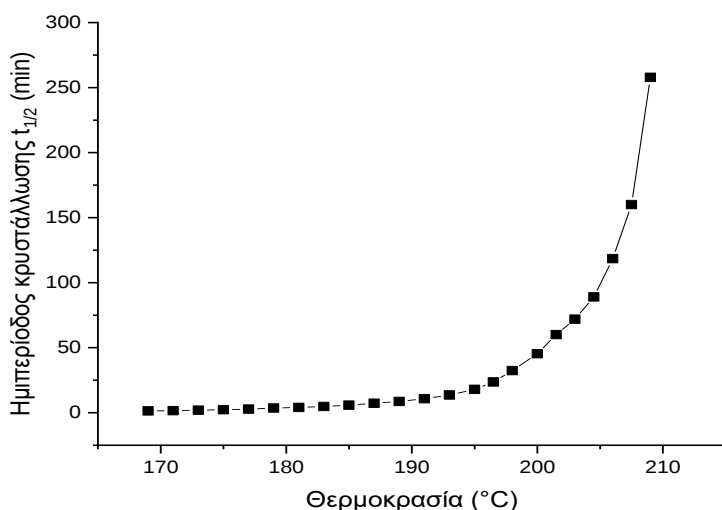


Σχήμα 11.4 α) Εξέλιξη του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας του PPT με τον χρόνο $X(t)$, για ισόθερμη κρυστάλλωση στις αναγραφόμενες θερμοκρασίες και β) μεγέθυνση στη περιοχή των χαμηλότερων θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, όπου η κρυστάλλωση είναι πολύ γρήγορη

Οι τιμές $t_{1/2}$ προσδιορίστηκαν από τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου και συνοψίζονται στον Πίνακα 11.4, μαζί με το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ και τον βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = T_m^0 - T_c$, όπου T_m^0 είναι η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας ($^{\circ}\text{C}$).

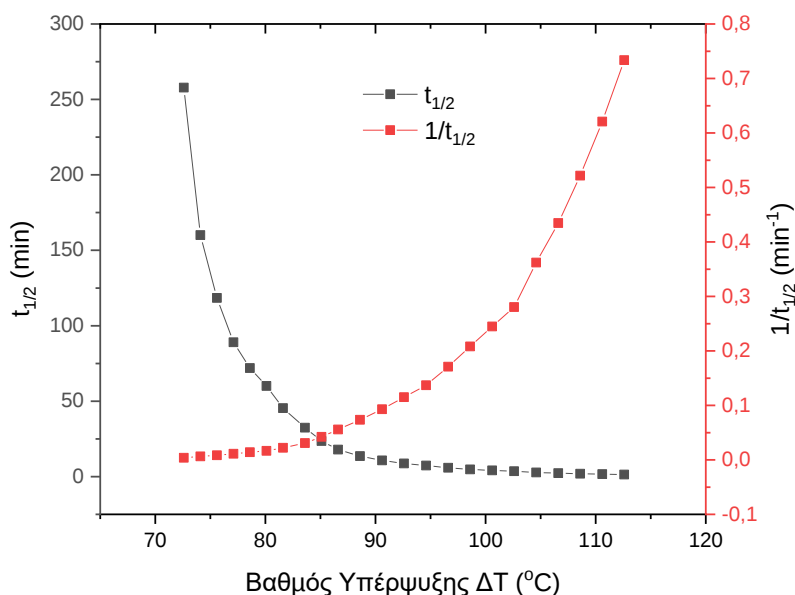
Πίνακας 11.4 Χαρακτηριστικές παράμετροι της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

T_c (°C)	t_{1/2} (min)	1/t_{1/2} (min⁻¹)	ΔT = T_m - T_c (°C)
169	1,36299	0,73368	112,6
171	1,61061	0,62088	110,6
173	1,91747	0,52152	108,6
175	2,30097	0,4346	106,6
177	2,76116	0,36217	104,6
179	3,56777	0,28029	102,6
181	4,08557	0,24476	100,6
183	4,8044	0,20814	98,6
185	5,8508	0,17092	96,6
187	7,30566	0,13688	94,6
189	8,70081	0,11493	92,6
191	10,77239	0,09283	90,6
193	13,59334	0,07357	88,6
195	17,9303	0,05577	86,6
196.5	23,64341	0,0423	85,1
198	32,40582	0,03086	83,6
200	45,38	0,02204	81,6
201.5	60,04899	0,01665	80,1
203	71,90425	0,01391	78,6
204.5	89,00667	0,01124	77,1
206	118,46787	0,00844	75,6
207.5	160,05501	0,00625	74,1
209	257,86168	0,00388	72,6



Σχήμα 11.4.1 Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) του PPT με την θερμοκρασία (T) για ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Τα διαγράμματα των $t_{1/2}$ και $1/t_{1/2}$ με τον βαθμό υπέρψυξης ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση φαίνονται στο Σχήμα 11.4.2 που ακολουθεί. Σε αυτά παρατηρούμε πως το $t_{1/2}$ μειώθηκε εκθετικά με αύξηση της υπέρψυξης, ενώ το αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$), που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, αυξήθηκε εκθετικά. Έτσι, συμπεραίνουμε πως ο ρυθμός κρυστάλλωσης ήταν πολύ ταχύτερος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός αναμενόμενο αφού η υπέρψυξη αποτελεί κινητήρια δύναμη της κρυστάλλωσης.



Σχήμα 11.4.2 Εξέλιξη της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($1/t_{1/2}$) με αυξανόμενο βαθμό υπέρψυξης $\Delta T = Tm^0 - Tc$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

11.5 Ανάλυση Avrami για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami n, k από τα πειραματικά δεδομένα της ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Avrami, δηλαδή της:

$$\log \{-\ln[1 - X(t)]\} = \log k + n \log t \quad \text{Εξίσωση 11.5}$$

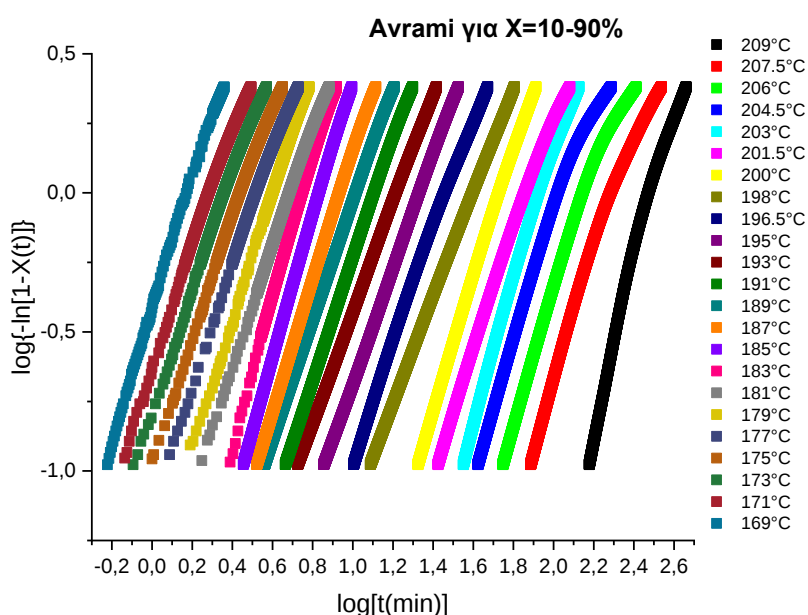
Στη συνέχεια, ακολούθησε γραμμική προσαρμογή της προαναφερόμενης εξίσωσης, από την οποία προκύπτει ευθεία της μορφής $y = ax + \beta$, η κλίση της οποίας ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami, n , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με το $\log k$ από όπου υπολογίζεται στη συνέχεια η σταθερά k ($k = K^n$). Για την γραμμική προσαρμογή καμπύλης της ανωτέρω εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά μόνο τα δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X = 95\%$. Μετά τον υπολογισμό των τιμών n, k υπολογίζεται και η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ σύμφωνα με τον τύπο:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / k)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 11.5.1}$$

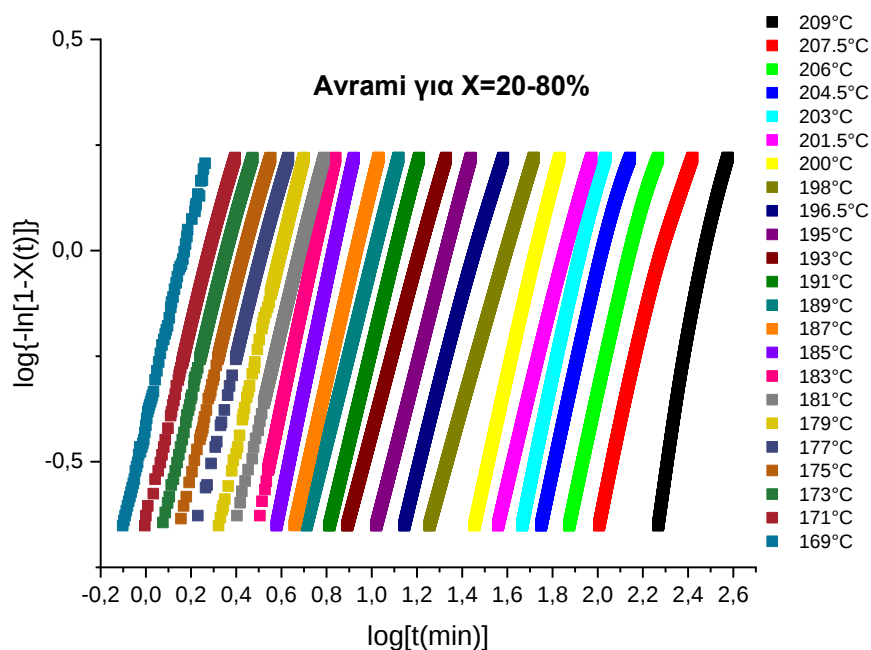
Και ο ρυθμός κρυστάλλωσης από τον τύπο:

$$G = 1/t_{1/2} \quad \text{Εξίσωση 11.5.2}$$

Τα διαγράμματα Avrami φαίνονται στο Σχήμα 11.5 (α,β) και τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami συνοψίζονται στον Πίνακα 11.5. Η γραμμική απόκριση στην εξίσωση Avrami, αποτελεί κριτήριο για το αν είναι εφαρμόσιμη η εξίσωση στη διαδικασία αυτή. Σε κάθε περίπτωση φαίνεται πως τα διαγράμματα Avrami παρουσιάζουν καλή γραμμικότητα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη πρωτογενούς κρυστάλλωσης για όλους τους βαθμούς μετατροπής X (50).



Σχήμα 11.5α Διάγραμμα Avrami για X=10-90% για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.



Σχήμα 11.5β Διαγράμματα Avrami για X=20-80% για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.

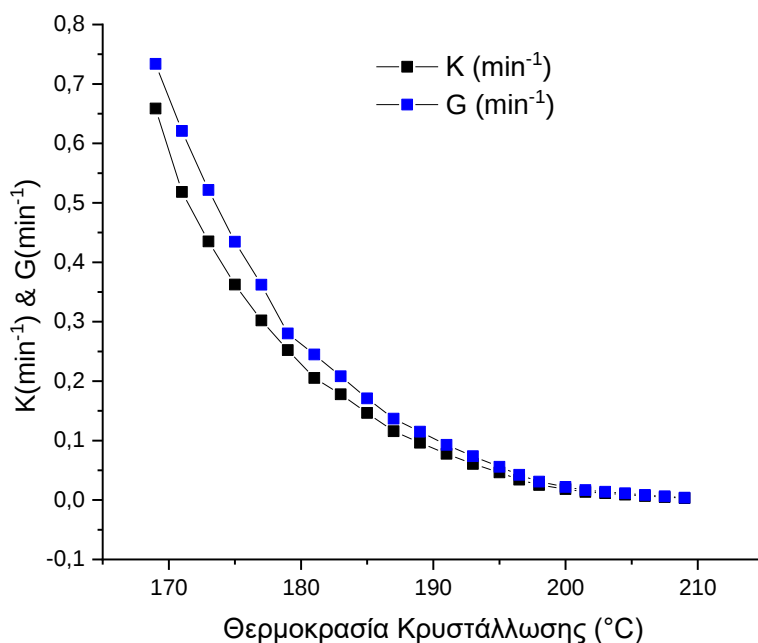
Παρατηρούμε μια αρκετά καλή γραμμική σχέση για την ισόθερμη κρυστάλλωση των δειγμάτων PPT από το τήγμα για τις κρυσταλλικότητες 10-90% και 20-80%. Όλες οι γραμμές είναι σχεδόν ευθείες για όλες τις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και παράλληλες μεταξύ τους, μετατοπιζόμενες σε υψηλότερο χρόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από την κλίση και την τομή των διαγραμμάτων Avrami, υπολογίστηκαν οι τιμές των n και k , αντίστοιχα, και ακολούθως του K και οι τιμές που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 11.5.

Πίνακας 11.5 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για X=10-90% για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

T _c (°C)	n	K (min ⁻¹)	k (min ⁻ⁿ)	Θεωρητικός χρόνος ημίσειας κρυστάλλωση ς t _{1/2} (min)	G = 1/t _{1/2} (min ⁻¹)	Πειραματικός χρόνος ημίσειας κρυστάλλωση ς t _{1/2} (min)
169	2,22738	0,65865	0,39452	1,28791	0,77645	1,36299
171	1,94198	0,51824	0,27901	1,59773	0,62589	1,61061
173	1,92104	0,43503	0,2021	1,89944	0,52647	1,91747
175	1,92104	0,36252	0,14239	2,27932	0,43873	2,30097
177	1,92104	0,3021	0,10031	2,73519	0,36561	2,76116
179	2,13251	0,2522	0,05299	3,33904	0,29949	3,56777
181	2,07416	0,20545	0,03754	4,07892	0,24516	4,08557
183	2,40415	0,17784	0,01574	4,82803	0,20712	4,8044
185	2,52546	0,14656	0,00783	5,90136	0,16945	5,8508

187	2,3155	0,1157	0,00678	7,37775	0,13554	7,30566
189	2,12298	0,0963	0,00696	8,73727	0,11445	8,70081
191	2,16783	0,07767	0,00393	10,87205	0,09198	10,77239
193	1,97947	0,06061	0,00389	13,71103	0,07293	13,59334
195	2,06023	0,04647	0,00179	18,01345	0,05551	17,9303
196,5	1,98179	0,03415	0,00124	24,33736	0,04109	23,64341
198	1,88346	0,0252	9,74854E-4	32,67181	0,03061	32,40582
200	2,30089	0,01846	1,02522E-4	46,19283	0,02165	45,38
201,5	2,05337	0,01354	1,45781E-4	61,77021	0,01619	60,04899
203	2,31691	0,01151	3,21891E-5	74,16766	0,01348	71,90425
204,5	2,0212	0,00891	7,18191E-5	93,62495	0,01068	89,00667
206	2,0212	0,00669	4,02949E-5	124,61481	0,00802	118,46787
207,5	2,00481	0,0049	2,33571E-5	170,1529	0,00588	160,05501
209	2,72399	0,00322	1,62864E-7	271,3717	0,00368	257,86168

Οι παράμετροι Avrami G και K είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης. Και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, (Σχήμα 11.5.1) ένδειξη ότι η διεργασία χρειάζεται περισσότερο χρόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πως το μοντέλο Avrami περιγράφεται ικανοποιητικά.



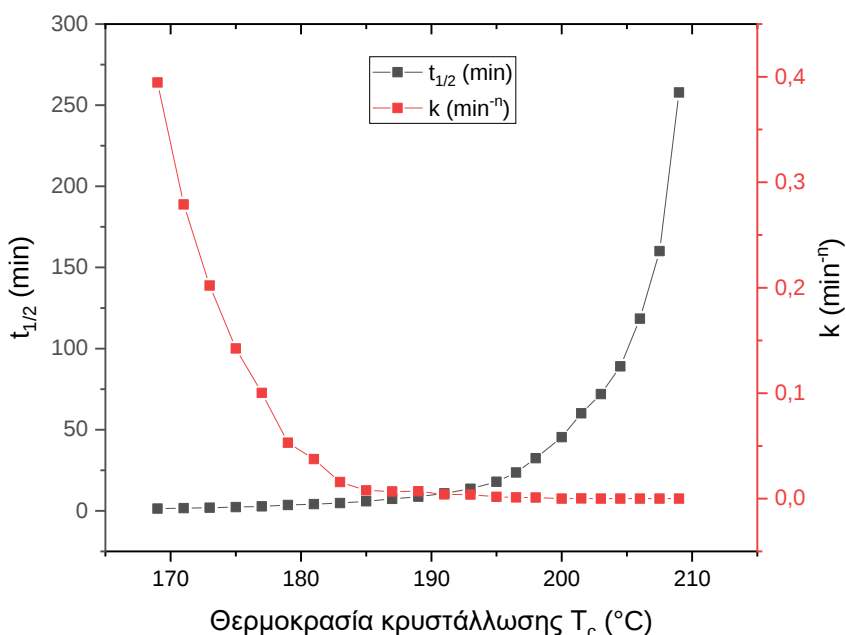
Σχήμα 11.5.1 Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami K (min^{-1}) και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει πειραματικά ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία ισόθερμης κρυστάλλωσης

Ο εκθέτης Avrami n που προέκυψε για την περίπτωση του PPT ήταν στο εύρος 1.8-2.8 (με μέγιστο στους 209°C). Αυτές οι τιμές του εκθέτη Avrami πιθανότατα αντιστοιχούν σε δισδιάστατη ανάπτυξη με συνδυασμό θερμικής και στιγμιαίας μη θερμικής πυρήνωσης, που οδηγεί στις κλασματικές τιμές που παρατηρήθηκαν (49). Γενικά, όταν οι τιμές του n είναι κοντά στο 2, αυτό αποτελεί ένδειξη δισδιάστατης ανάπτυξης των κρυστάλλων, ενώ όταν το n είναι κοντά στο 3 ή υψηλότερο, το γεγονός αυτό σχετίζεται με ετερογενή πυρήνωση που ακολουθείται από τρισδιάστατη ανάπτυξη.

Επιπλέον, το $t_{1/2}$ μπορεί να προκύψει σύμφωνα με την εξίσωση 11.5.3:

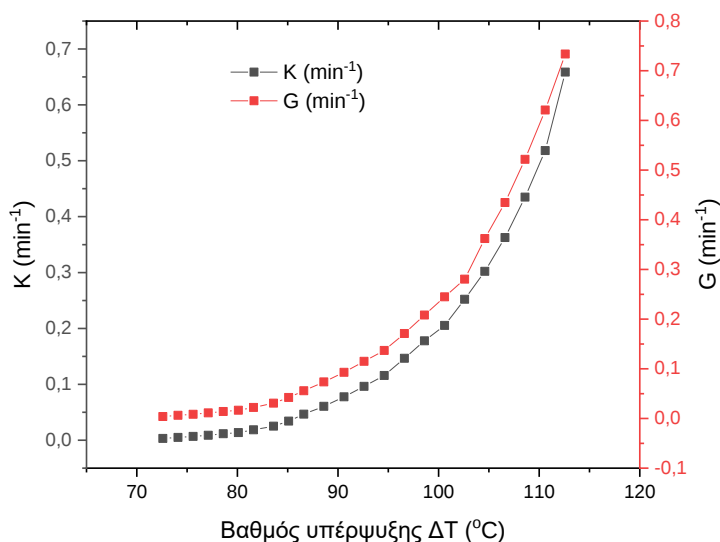
$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 11.5.3}$$

Όπως παρατίθεται στον Πίνακα 11.5, οι τιμές του $t_{1/2}$ που προκύπτουν από την εξίσωση συμφωνούν με εκείνες που προκύπτουν πειραματικά από το Σχήμα 11.4, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ανάλυση Avrami λειτουργεί καλά στην περιγραφή της ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα του PPT.

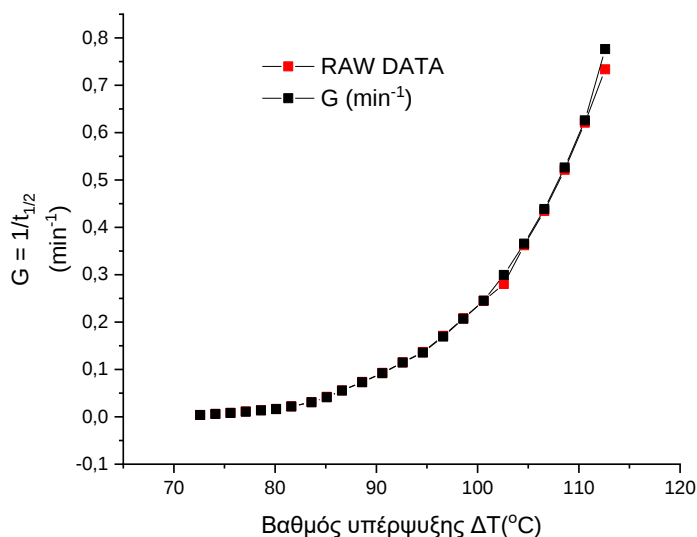


Σχήμα 11.5.2 Η μεταβολή του χρόνου ημικρυστάλλωσης και του k ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT

Το Σχήμα 11.5.2 απεικονίζει τη μεταβολή του χρόνου ημικρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και της σταθεράς ρυθμού (k) ως συνάρτηση του T_c . Το T_c χρησιμοποιήθηκε ως συνάρτηση του γραφήματος $t_{1/2}$ και k για να παρέχει μια σύγκριση των δεδομένων στην ίδια θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη (Wunderlich, 1976). Η γραφική παράσταση δείχνει μια εκθετική αύξηση του $t_{1/2}$ σε αντίθεση με μια παρόμοιας φύσεως μείωση του k με την αύξηση του T_c όπως αναφέρεται σε άλλη βιβλιογραφία ημικρυσταλλικών πολυμερών (51).



Σχήμα 11.5.3 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, K , και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει του βαθμού υπερψύξης, ΔT , για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα



Σχήμα 11.5.4 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

11.6 Κινητική ανάλυση Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Ο Tobin έχοντας ως στόχο τη βελτίωση της εξίσωσης Avrami στην περιγραφή των πειραματικών δεδομένων στα μεταγενέστερα στάδια της κρυστάλλωσης, πρότεινε μια διαφορετική έκφραση που περιγράφει την κινητική του μετασχηματισμού φάσεων με έμφαση στην πρόσκρουση στην περιοχή ανάπτυξης και περιγράφεται από την εξίσωση 11.6:

$$X(t) = \frac{(K_t t)^{n_t}}{1 + (K_t t)^{n_t}} \quad \text{Εξίσωση 11.6}$$

όπου K_t είναι η σταθερά ρυθμού Tobin και n_t ο εκθέτης Tobin. Ο εκθέτης Tobin δεν χρειάζεται να είναι ακέραιος και διέπεται κυρίως από διαφορετικούς τύπους μηχανισμών πυρήνωσης και ανάπτυξης. Σύμφωνα με τις αρχικές δημοσιεύσεις, η σταθερά ρυθμού Tobin γράφεται με τη μορφή της σύνθετης σταθεράς ρυθμού Tobin k_t (δηλαδή $k_t = K_t^{n_t}$), η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και του εκθέτη Tobin n_t , όπως και στην περίπτωση με την k στην εξίσωση Avrami. Συνεπώς προτιμάται η χρήση της σταθεράς K_t , που είναι ανεξάρτητη του εκθέτη n_t και οι μονάδες της είναι (χρόνος)⁻¹.

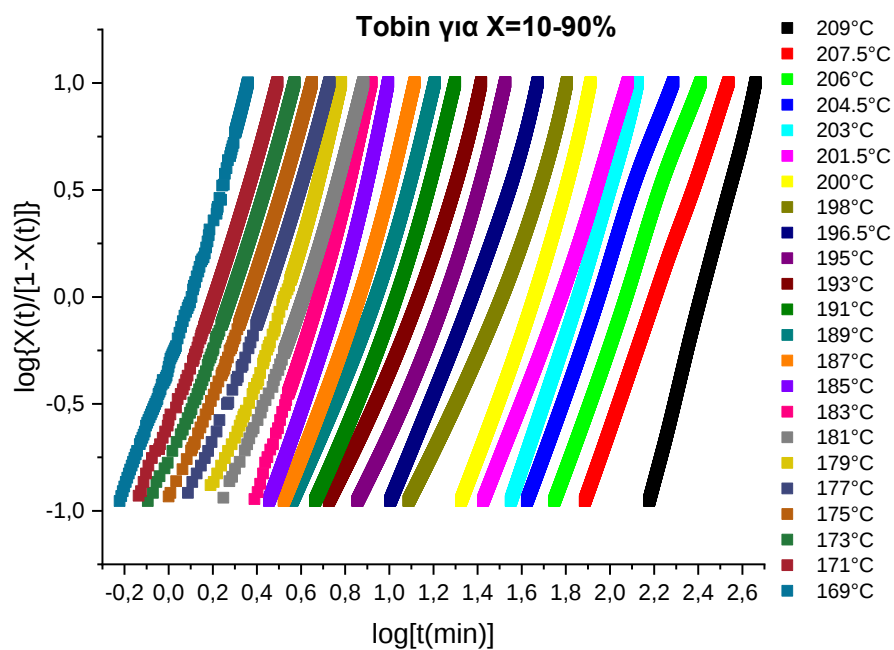
$$X(t) = \frac{k_t t^{n_t}}{1 + k_t t^{n_t}} \quad \text{Εξίσωση 11.6.1}$$

Η εξίσωση (11.6.1) μπορεί να γραφτεί με την λογαριθμική της μορφή:

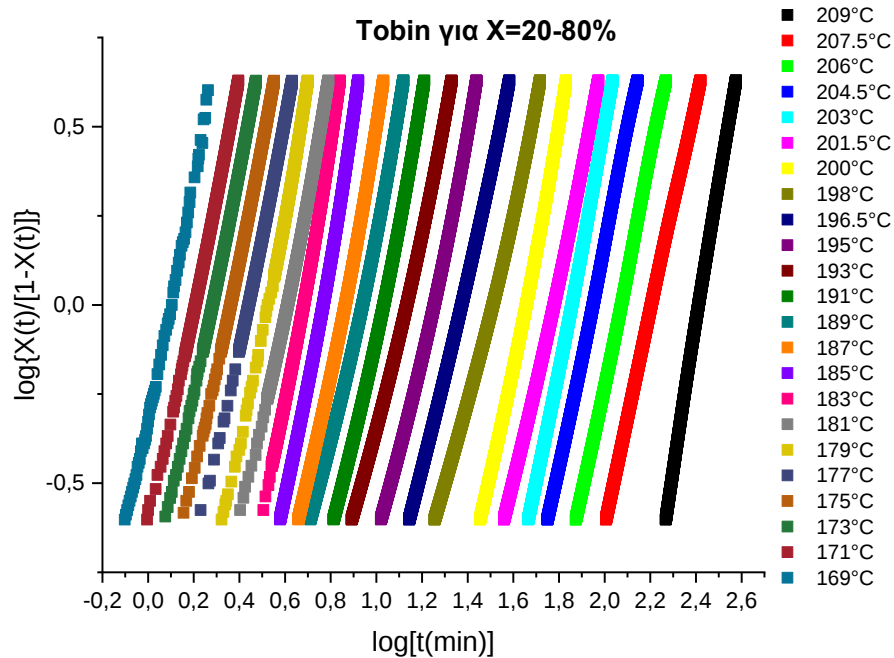
$$\log \left[\frac{X(t)}{1 - X(t)} \right] = \log k_t + n_t \log t \quad \text{Εξίσωση 11.6.2}$$

Οι παράμετροι κρυστάλλωσης Tobin n_t και k_t μπορούν να ληφθούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της γραφικής παράστασης του $\log[X(t)/(1 - X(t))]$ έναντι του $\log t$.

Η γραφική παράσταση με την ανάλυση Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT παρουσιάζεται στα ακόλουθα διαγράμματα με 2 διαφορετικούς σχετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 11.6α Διάγραμμα Tobin για X=10-90% για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα



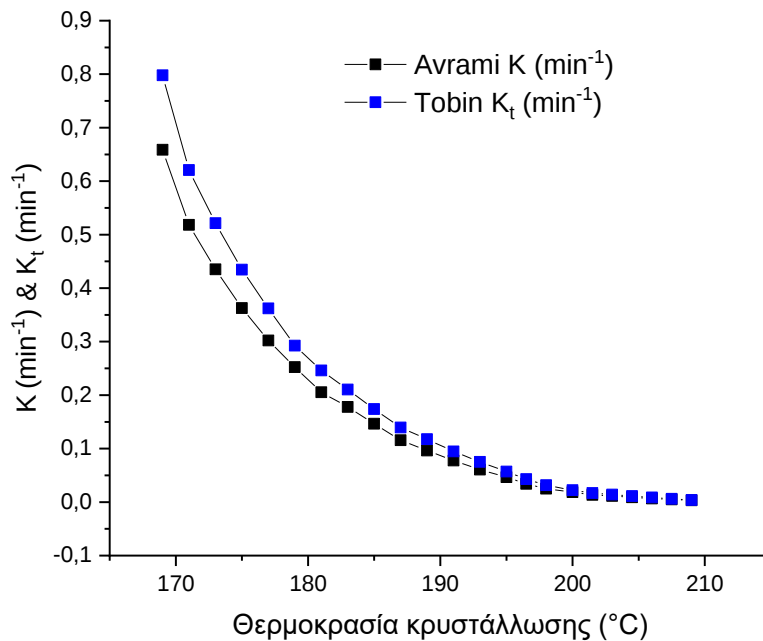
Σχήμα 11.6β Διάγραμμα Tobin για X=20-80% για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Ομοίως με το κινητικό μοντέλο Avrami αναπτύσσεται ξανά μια γραμμική σχέση για την ισόθερμη κρυστάλλωση των δειγμάτων PPT από το τήγμα, περισσότερο για κρυσταλλικότητα 20-80%. Οι γραμμές εμφανίζουν είναι παράλληλες μεταξύ τους, μετατοπιζόμενες σε υψηλότερο χρόνο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από την κλίση και την τομή των διαγραμμάτων Tobin, υπολογίστηκαν οι τιμές των n_t και K_t , αντίστοιχα, και ακολούθως του K και οι τιμές που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 11.6.

Πίνακας 11.6 Αποτελέσματα της ανάλυσης Tobin για κρυσταλλικότητα $X = 20-80\%$ για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Θερμοκρασία Κρυστάλλωσης (T_c) °C	Εκθέτης Tobin n_t	K_t (min^{-1})
169	3,42938	0,79773
171	3,28267	0,62058
173	3,25344	0,52127
175	3,25344	0,43439
177	3,25344	0,36199
179	3,70178	0,2925
181	3,34259	0,24602
183	3,62648	0,2104
185	3,57922	0,17388
187	3,30976	0,13942
189	3,02615	0,11763
191	3,10985	0,09469
193	2,83087	0,07512
195	2,95416	0,05701
196,5	2,80521	0,04276
198	2,66397	0,03157
200	3,27524	0,02234
201,5	2,98711	0,01688
203	3,36228	0,01404
204,5	3,19729	0,01133
206	3,19729	0,00852
207,5	2,96445	0,00622
209	3,97629	0,00386

Σύμφωνα με τον Πίνακα 11.6, ο εκθέτης Tobin n_t , που υπολογίστηκε για $X(t)$: 20-80 % , βρέθηκε να κυμαίνεται από 3.9 έως 2.6. Συγκριτικά με τον εκθέτη Avrami n , ο εκθέτης Tobin έχει στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερη τιμή, κάτι παρόμοιο ισχύει και για τις σταθερές ταχύτητας κρυστάλλωσης Tobin K_t και Avrami K , οι οποίες μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης.



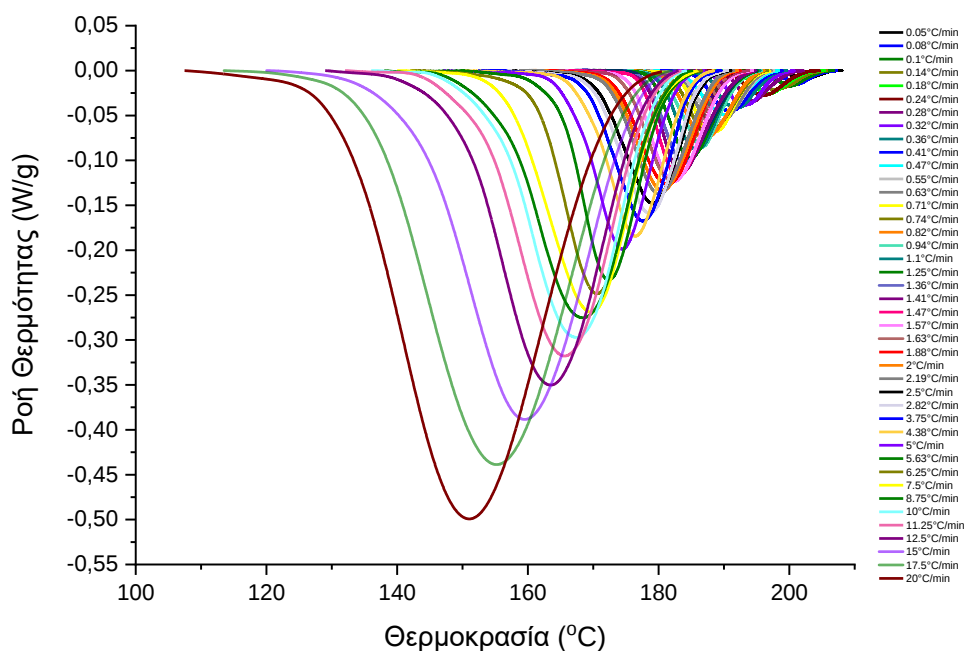
Σχήμα 11.6.1 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, K , και της σταθεράς Tobin K_t , συναρτήσει της θερμοκρασίας ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Κεφάλαιο 12^ο Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα

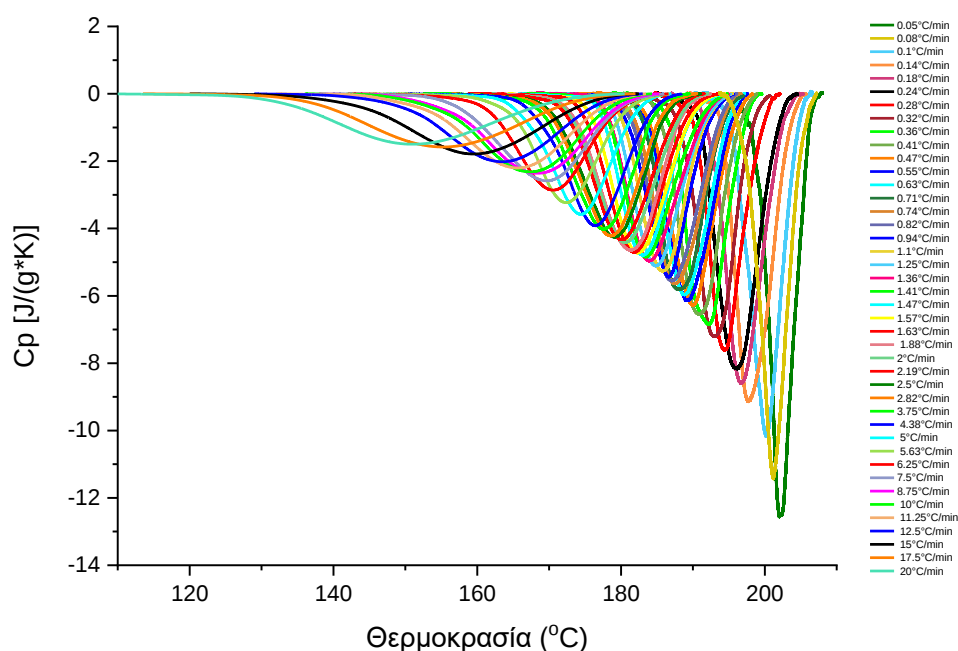
12.1 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα με DSC

Για την μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα (melt-crystallization), γίνεται θέρμανση του πολυμερούς μέχρι τη θερμοκρασία τήξης του και στη συνέχεια ψύξη με συγκεκριμένους ρυθμούς ψύξης, ενώ η ψυχρή κρυστάλλωση (cold-crystallization) παρατηρείται κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασίες πάνω από την υαλώδη κατάσταση. Κατά την διάρκεια της θέρμανσης λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης (recrystallization/reorganization), δηλαδή μετατροπή των κρυστάλλων σε πιο σταθερές δομές κατά τη θέρμανση (55). Η κύρια διαφορά των κρυσταλλώσεων αυτών είναι ότι η κρυστάλλωση από το τήγμα ελέγχεται από την πυρήνωση και δίνει πιο μεγάλους κρυστάλλους και πιο εύθραυστο υλικό, ενώ η ψυχρή κρυστάλλωση ή η κρυστάλλωση από ύαλο, ελέγχεται από τη διάχυση και δίνει πιο εύπλαστα υλικά με μικρότερους κρυστάλλους, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες αναπτύσσονται πολλοί πυρήνες (64).

Η μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα μελετήθηκε πραγματοποιώντας μια σειρά πειραμάτων με ένα μεγάλο εύρος ρυθμών ψύξης, από 0,05 έως 20°C/min, μέσω DSC. Στο Σχήμα 12.1α φαίνονται οι εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης, ενώ στο Σχήμα 12.1β η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα.



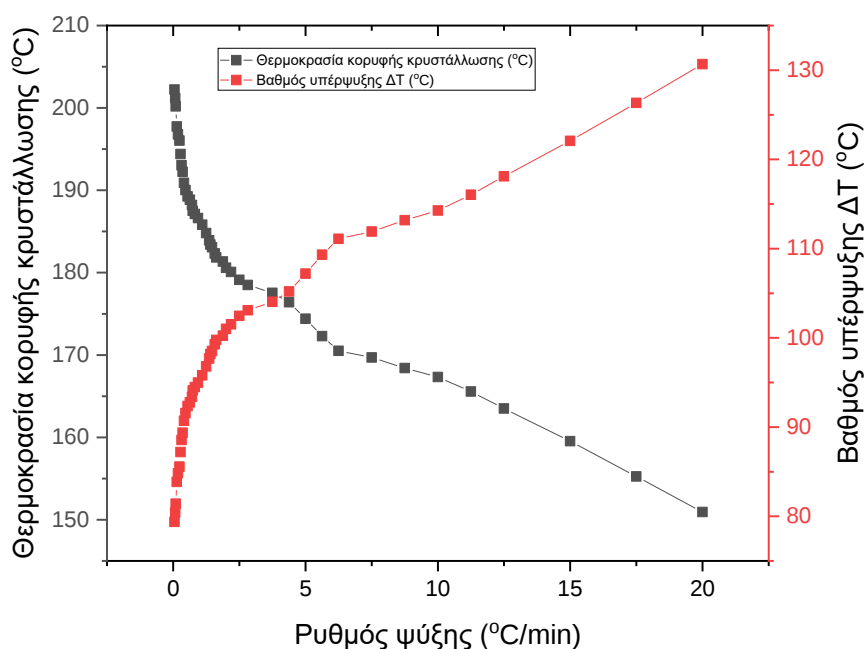
(α)



(β)

Σχήμα 12.1 α) Εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης και β) μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς ψύξης.

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης, T_c , από τον ρυθμό ψύξης φαίνεται στο Σχήμα 12.1.1 και παρουσιάζει σχεδόν εκθετική μείωση με αύξηση του ρυθμού ψύξης. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης παρέχουν στις μακρομοριακές αλυσίδες αρκετό χρόνο για να αλλάξουν τη διαμόρφωσή τους, δηλαδή να μετακινηθούν από το τήγμα στο μέτωπο του κρυστάλλου και να συνεχίσουν να αναπτύσσονται σε κρυστάλλους- έτσι, η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Επίσης με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης γίνεται ευρύτερη και μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (όπως αναμένεται για την κρυστάλλωση σε περιοχή ελεγχόμενη από την πυρήνωση), οπότε η υπέρψυξη ΔT αυξάνεται και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης.



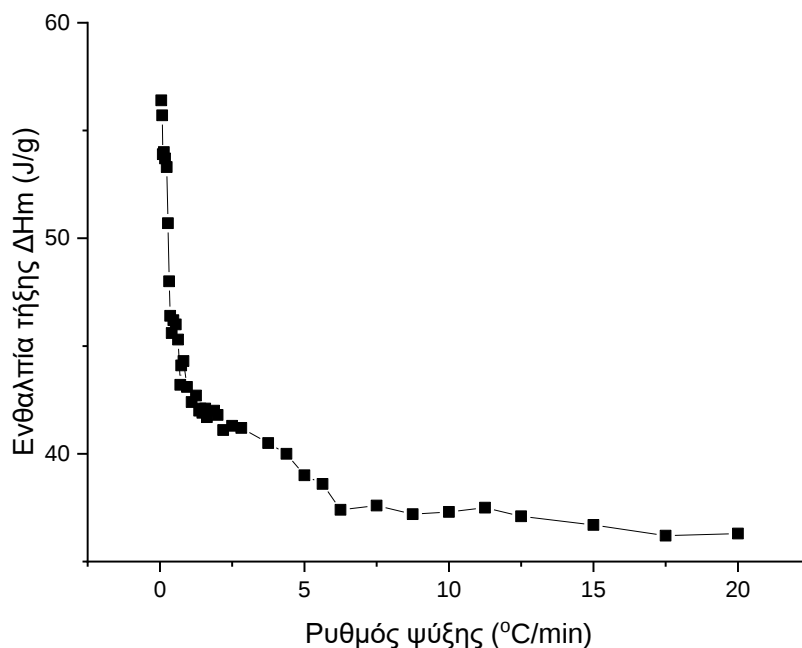
Σχήμα 12.1.1 Θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης, T_c και ο βαθμός υπέρψυξης, ΔT , συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την ψύξη του PPT από το τήγμα

Με ολοκλήρωση των εξώθερων κρυστάλλωσης, μπορεί να προκύψει η ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c (J/g) που εκλύεται κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης. Ο Πίνακας 12.1 που ακολουθεί συνοψίζει τα αποτελέσματα.

Πίνακας 12.1 Ενθαλπία τήξης, ΔH_m , για τους διάφορους ρυθμούς ψύξης του PPT μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα για θέρμανση με $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Ρυθμός Ψύξης (°C/min)	ΔΗκρυστάλλωσης (J/g)	Ρυθμός Ψύξης (°C/min)	ΔΗκρυστάλλωσης (J/g)
0,05	56,4	1,47	41,9
0,08	55,7	1,57	42,1
0,1	53,9	1,63	41,7
0,14	54	1,88	42
0,18	53,7	2	41,8
0,24	53,3	2,19	41,1
0,28	50,7	2,5	41,3
0,32	48	2,82	41,2
0,36	46,4	3,75	40,5
0,41	45,6	4,38	40
0,47	46,2	5	39
0,55	46	5,63	38,6
0,63	45,3	6,25	37,4
0,71	43,2	7,5	37,6
0,74	44,1	8,75	37,2

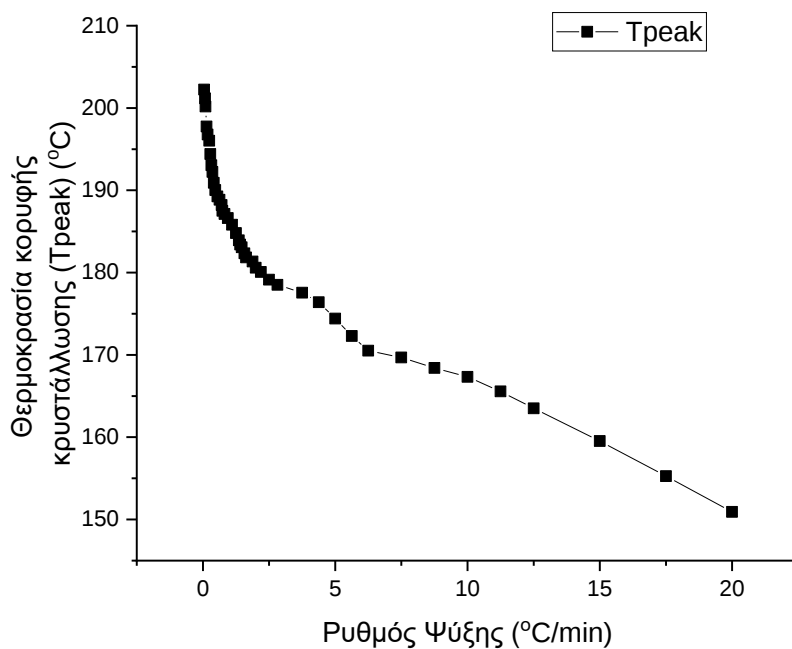
0,82	44,3	10	37,3
0,94	43,1	11,25	37,5
1,1	42,4	12,5	37,1
1,25	42,7	15	36,7
1,36	42	17,5	36,2
1,41	42,1	20	36,3



Σχήμα 12.1.2 Μεταβολή της ενθαλπίας τήξης, ΔH_m , με αύξηση του ρυθμού ψύξης για την τήξη του PPT μετά από μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα

Εύλογα παρατηρείται η ελάττωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH_c καθώς ο ρυθμός ψύξης αυξάνεται, δηλαδή όσο μειώνεται το διαθέσιμο χρονικό περιθώριο του υλικού να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη.

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας κορυφής κρυστάλλωσης, T_c , από τον ρυθμό ψύξης φαίνεται στο Σχήμα 12.1.3 και παρουσιάζει σχεδόν εκθετική μείωση με αύξηση του ρυθμού ψύξης. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης παρέχουν στις μακρομοριακές αλυσίδες αρκετό χρόνο για να αλλάξουν τη διαμόρφωσή τους, δηλαδή να μετακινηθούν από το τήγμα στο μέτωπο του κρυστάλλου και να συνεχίσουν να αναπτύσσονται σε κρυστάλλους- έτσι, η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Επίσης με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης γίνεται ευρύτερη και μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (όπως αναμένεται για την κρυστάλλωση σε περιοχή ελεγχόμενη από την πυρήνωση), οπότε η υπέρψυξη ΔT αυξάνεται και έτσι αυξάνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης.



Σχήμα 12.1.3 Μεταβολή της θερμοκρασία κορυφής κρυστάλλωσης T_{peak} συναρτήσει του ρυθμού ψύξης για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

12.2 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της σχετικής κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, στα δεδομένα των εξώθερμων κρυστάλλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω :

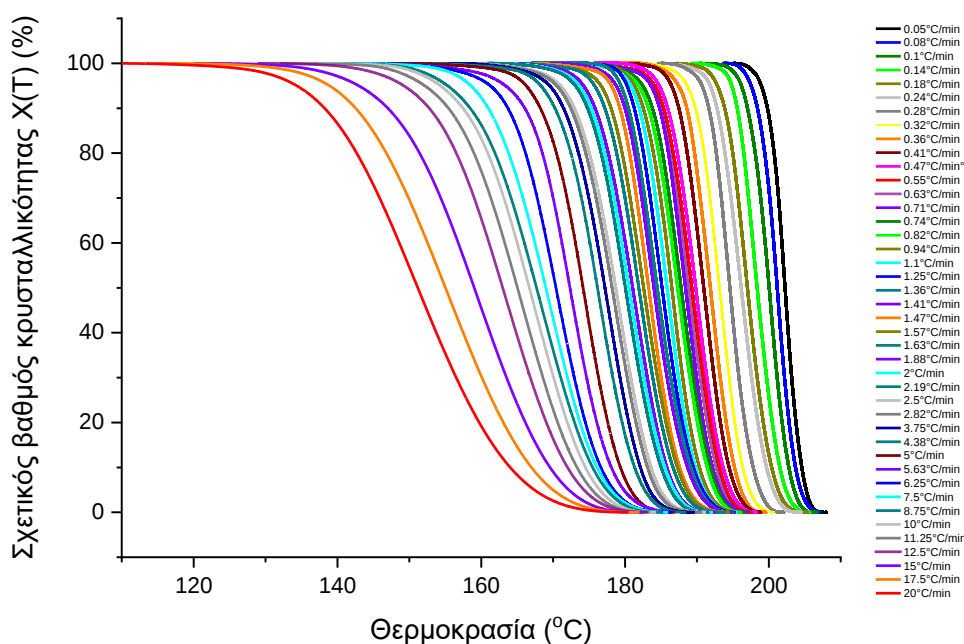
$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^{T_c} \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_c}{dT} dT}$$

Εξίσωση 12.2

Όπου T_0 η θερμοκρασία στην έναρξη της κρυστάλλωσης και T_c και T_∞ οι θερμοκρασίες σε χρόνο t και μετά το πέρας της διαδικασίας της κρυστάλλωσης, αντίστοιχα. Όπως έχει ήδη σημειωθεί η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t , μέσω της εξίσωσης που ακολουθεί: $t = \frac{T_0 - T_c}{a}$ *Εξίσωση 12.2.1*

Όπου a ο σταθερός ρυθμός ψύξης, T_0 η θερμοκρασία στην έναρξη της κρυστάλλωσης και T_c η θερμοκρασία σε χρόνο t . Έτσι, οι καμπύλες της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T) = f(T)$, μπορούν να μετατραπούν στις αντίστοιχες της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t) = f(t)$. Στο Σχήμα 12.2 φαίνεται η εξέλιξη της σχετικής κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου, αντίστοιχα και στον Πίνακα 12.2 οι χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα. Για τον υπολογισμό της υπέρψυξης, χρησιμοποιήθηκε η τιμή $T_m^0 = 281.6^\circ\text{C}$, όπως υπολογίστηκε προηγουμένως. Παρατηρώντας τις καμπύλες, και

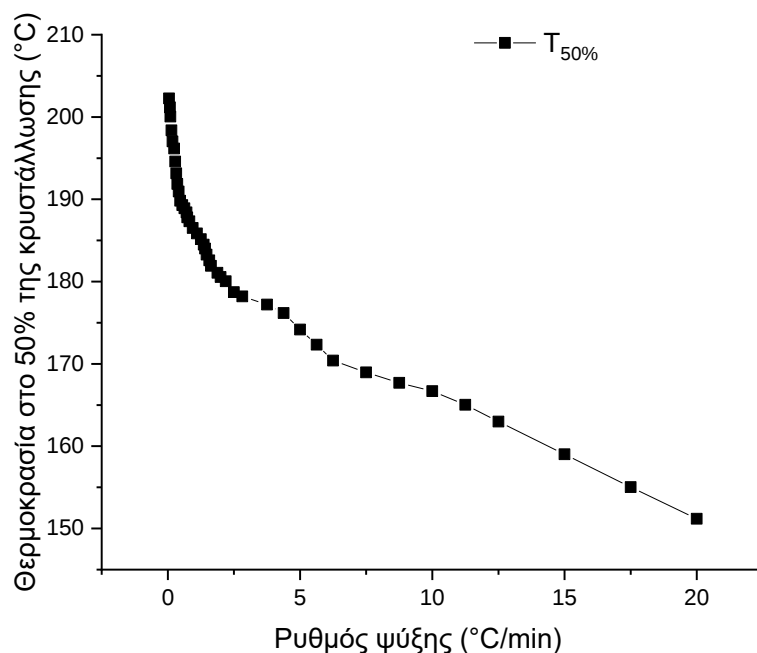
συγκεκριμένα αυτές για $X(t)=f(t)$, θα μπορούσε κανείς να διακρίνει τρία στάδια: το στάδιο της πυρήνωσης, το στάδιο της ανάπτυξης των κρυστάλλων και το σταθερό στάδιο κρυστάλλωσης. Αρχικά κατά την διάρκεια της ψύξης, όπου η θερμοκρασία είναι υψηλή, ο σχηματισμός κρυστάλλων δεν ευνοείται, επομένως ο σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας έχει μικρή τιμή. Με πτώση της θερμοκρασίας, οι μοριακές αλυσίδες μπορούν ευκολότερα να οργανωθούν τακτικά στο κρυσταλλικό πλέγμα με αποτέλεσμα η σχετική κρυσταλλικότητα να αυξάνεται ταχύτατα, σε σύντομο χρονικό διάστημα. Σε μεγαλύτερους χρόνους, όπου η κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί, ο βαθμός κρυσταλλικότητας παραμένει σταθερός με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 12.2 Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας $X(T)$ για την ψύξη του PPT από το τήγμα με τους αναγραφόμενους ρυθμούς

Όλες οι καμπύλες έχουν το ίδιο σιγμοειδές σχήμα, υποδεικνύοντας ότι μόνο η επιβραδυντική επίδραση του ρυθμού ψύξης τα διαχωρίζει μεταξύ τους.

Από το διάγραμμα γίνεται εμφανές ότι με την αύξηση του ρυθμού ψύξης η έναρξη και η πρόοδος της διεργασίας κρυστάλλωσης συμβαίνει σε ολοένα και μικρότερες θερμοκρασίες και παράλληλα σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος. Από το παραπάνω διάγραμμα για τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης μπορεί να εξαχθεί η θερμοκρασία για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X(T)=50\%$. Η γραφική παράσταση αυτού του μεγέθους ως συνάρτηση του ρυθμού ψύξης παρουσιάζεται στο σχήμα και καταδεικνύεται πως με αύξηση του ρυθμού ψύξης, η θερμοκρασία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές προς επιβεβαίωση των προηγούμενων αποτελεσμάτων.



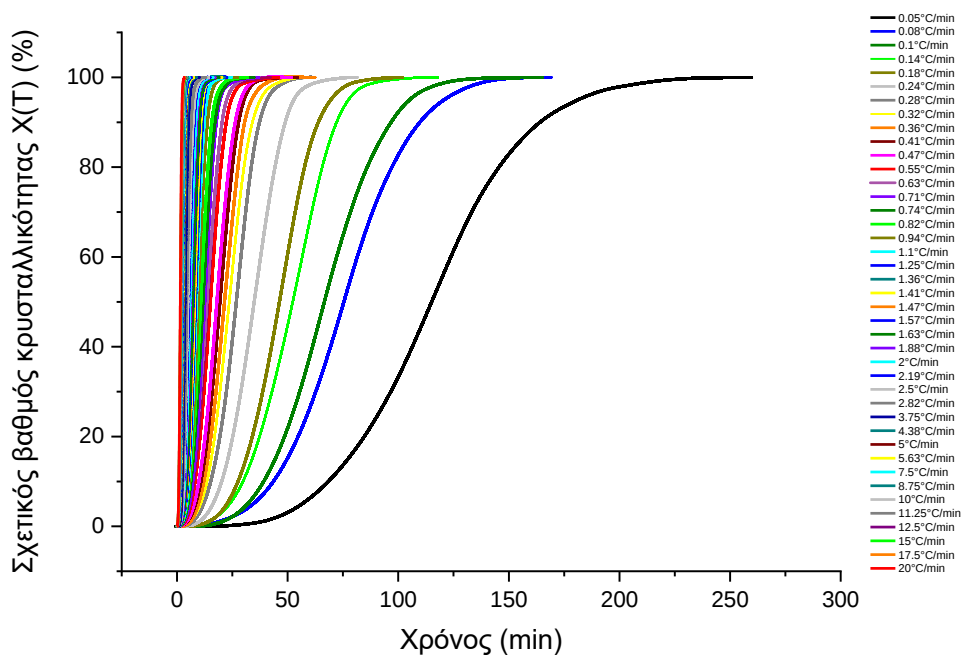
Σχήμα 12.2.1 Μεταβολή της Θερμοκρασίας στο σημείο όπου η μη ισόθερμη κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί κατά το ήμισυ ($X(T)=50\% - T_{1/2}$) συναρτήσει του ρυθμού ψύξης από το τήγμα για το PPT

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , μπορεί να μετατραπεί σε χρόνο κρυστάλλωσης, t , χρησιμοποιώντας τη γνωστή σχέση για μη ισόθερμες διεργασίες κρυστάλλωσης, η οποία ισχύει αυστηρά όταν το δείγμα υφίσταται την ίδια θερμική ιστορία με αυτή που έχει προγραμματιστεί από τον κλίβανο DSC.

$$t = \frac{T_0 - T}{a} \quad \text{Εξίσωση 12.2.1}$$

Όπου a είναι ο σταθερός ρυθμός ψύξης, T_0 είναι η θερμοκρασία κατά την έναρξη της κρυστάλλωσης και T είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης σε χρόνο t .

Έτσι, τα πειραματικά δεδομένα για τον βαθμό κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας που προέκυψαν από τις σαρώσεις ψύξης DSC μπορούν να μετατραπούν σε δεδομένα ως συνάρτηση του χρόνου, όπως φαίνεται ακολούθως στο Σχήμα 12.2.2 για το PPT.



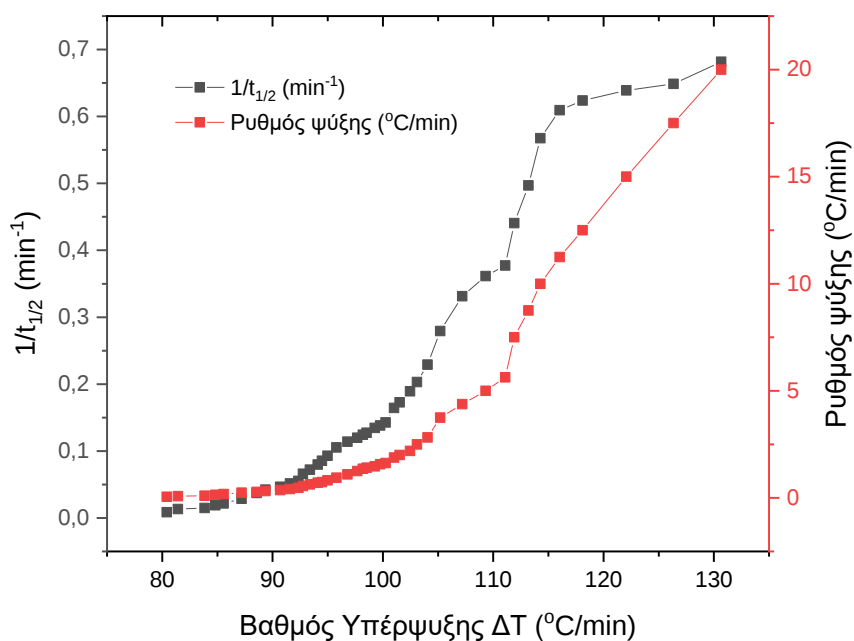
Σχήμα 12.2.2 Η μεταβολή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα με διαφορετικούς ρυθμούς

Είναι εμφανές ότι όλες οι καμπύλες έχουν το ίδιο σιγμοειδές προφίλ και η εφαρμογή ολόενα και υψηλότερου ρυθμού ψύξης οδηγεί σε συντομότερους χρόνους για την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης. Από το διάγραμμα μπορεί να εξαχθεί η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα επιβεβαιώνουν την αύξηση στην ταχύτητα κρυστάλλωσης με την αύξηση του ρυθμού ψύξης από το τήγμα.

Πίνακας 12.2 Τιμές ημιπεριόδου κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ κατά τη διεργασία κρυστάλλωσης σε κάθε ρυθμό ψύξης

Ρυθμός Ψύξης (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)	Ρυθμός Ψύξης (°C/min)	$t_{1/2}$ (min)
20	1,46673	1.36	8,03449
17.5	1,54174	1.25	8,34071
15	1,56531	1.1	8,77464
12.5	1,60334	0.94	9,48809
11.25	1,64089	0.82	10,75536
10	1,76249	0.74	11,71025
8.75	2,01206	0.71	12,52928
7.5	2,26972	0.63	13,862

5.63	2,6513	0.55	15,12218
5	2,76624	0.47	18,02618
4.38	3,01831	0.41	19,40099
3.75	3,58088	0.36	21,47806
2.82	4,36433	0.32	23,62003
2.5	4,92296	0,28	26,84539
2.19	5,28424	0,24	34,895
2	5,78625	0,18	46,3256
1.88	6,08414	0,14	52,38506
1.63	7,00742	0,1	66,59607
1.57	7,23535	0,08	75,50506
1.47	7,42966	0,05	115,27588
1.41	7,85014		

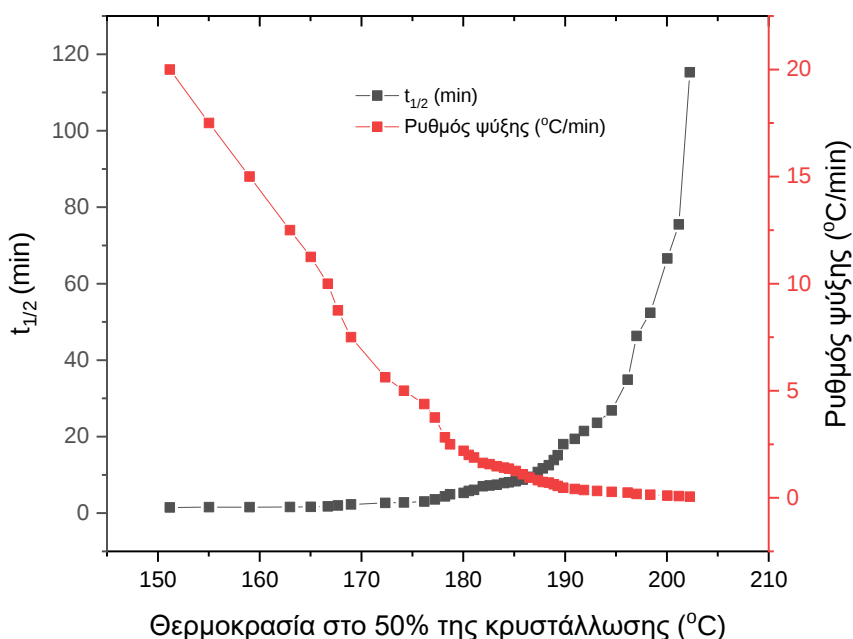


Σχήμα 12.2.3 Η μεταβολή του ρυθμού κρυστάλλωσης και του ρυθμού ψύξης συγκριτικά με το βαθμό υπέρψυξης κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης από το τήγμα, η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε ολοένα και χαμηλότερες θερμοκρασίες, άρα αυξάνεται ο βαθμός υπέρψυξης ΔT . Επίσης, το αντίστροφο της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ (1/min), που αποτελεί ένδειξη της ταχύτητας κρυστάλλωσης, δηλαδή με την αύξηση της ωθούσας δύναμης για κρυστάλλωση, επιταχύνεται η διεργασία.

Επίσης, η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$, όπως και για τις ισόθερμες συνθήκες, μπορεί να προσδιοριστεί από τη διορθωμένη σταθερά του ρυθμού κρυστάλλωσης Z_c ως εξής:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Z_c} \right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 12.2.2}$$



Σχήμα 12.2.4 Η μεταβολή του ρυθμού ψύξης και της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) με αυξανόμενη θερμοκρασία σε βαθμό κρυσταλλικότητας 50% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Στο Σχήμα 12.2.4 φαίνονται τα διαγράμματα των ρυθμών ψύξης και $t_{1/2}$ με την θερμοκρασία σε βαθμό κρυσταλλικότητας 50% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση όπου βλέπουμε πως με την αύξηση του ρυθμού ψύξης παρατηρείται εκθετική μείωση θερμοκρασίας, ενώ ο χρόνος ημιπεριόδου κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$), που αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, εμφανίζει εκθετική αύξηση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, δηλαδή ο ρυθμός κρυστάλλωσης ήταν πολύ ταχύτερος σε χαμηλότερους ρυθμούς ψύξης.

12.3 Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων Avrami n , Zt από τα πειραματικά δεδομένα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT κατά την ψύξη από το τήγμα, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Avrami, δηλαδή της:

$$\log \{-\ln[1 - X(t)]\} = \log Zt + n \log t \quad \text{Εξίσωση 12.3}$$

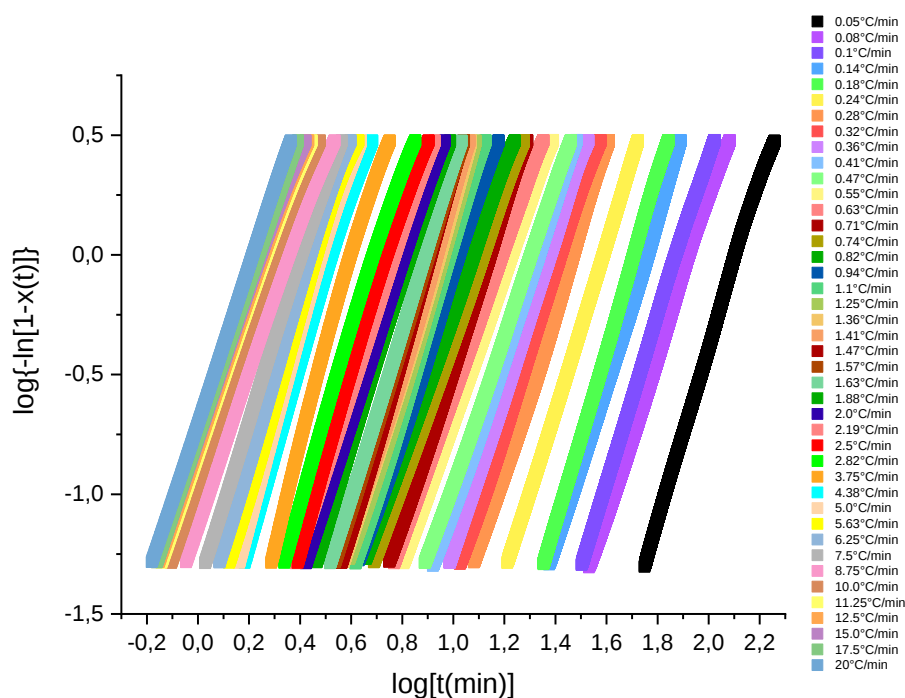
Στη συνέχεια, ακολούθησε γραμμική προσαρμογή της προαναφερόμενης εξίσωσης, από την οποία προκύπτει ευθεία της μορφής $y=ax + \beta$, η κλίση της οποίας ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami, n , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με το $\log Zt$ από όπου υπολογίζεται στη συνέχεια η σταθερά Zt ($Zt=K_A^n$). Για την γραμμική προσαρμογή καμπύλης της ανωτέρω εξίσωσης χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά μόνο τα δεδομένα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X=95\%$. Οι παράμετροι Avrami δεν έχουν φυσική σημασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης Zt αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού ψύξης, καθώς αποτελεί μέτρο του ρυθμού κρυστάλλωσης, που επιταχύνεται με την υπέρψυξη. Μετά τον υπολογισμό των τιμών n , Zt υπολογίζεται και η ημιπερίοδος κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ σύμφωνα με τον τύπο:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{Zt}\right)^{1/n} \quad \text{Εξίσωση 12.3.1}$$

Και ο ρυθμός κρυστάλλωσης από τον τύπο:

$$G = \frac{1}{t_{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 12.3.2}$$

Το διάγραμμα Avrami φαίνονται στο Σχήμα 12.3 και τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami συνοψίζονται στον Πίνακα 12.3.



Σχήμα 12.3 Διάγραμμα Avrami για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

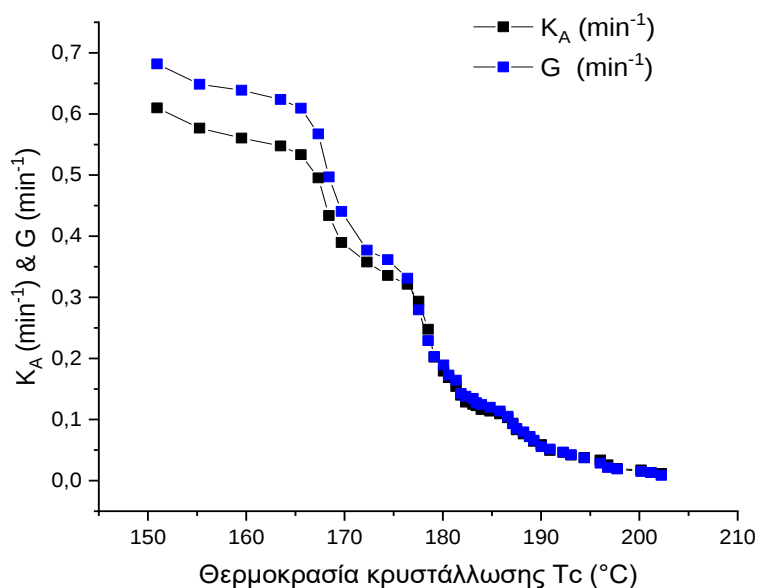
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami υπό μη ισόθερμες συνθήκες για τον PPT κατέδειξαν ότι το διάγραμμα εμφανίζει καλή γραμμικότητα. Συνήθως, το γραμμικό τμήμα θεωρείται ότι οφείλεται στην πρωτογενή κρυστάλλωση και η απόκλιση στη δευτερογενή κρυστάλλωση. Οι κινητικές παράμετροι n και Z_t και κατ'επέκταση K_A υπολογίστηκαν για το βαθμό κρυσταλλικότητας στο εύρος $X(t)$: 5-95% και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 12.3.

Πίνακας 12.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Ρυθμός ψύξης (°C/min)	n	Z_t (min ⁻ⁿ)	K_A (min ⁻¹)	Θεωρητικός χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min)	$G = 1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)	Πειραματικός χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min)
20	3,27	0,19859	0,60987	1,46579	0,68223	1,46673
17,5	3,20	0,17287	0,57686	1,54539	0,64709	1,54174
15	3,06	0,17114	0,56062	1,5818	0,63219	1,56531
12,5	3,05	0,15964	0,54754	1,61931	0,61755	1,60334
11,25	3,03	0,14874	0,53329	1,66157	0,60184	1,64089
10	3,06	0,11689	0,49531	1,79071	0,55844	1,76249
8,75	3,05	0,07818	0,43383	2,04423	0,48918	2,01206
7,5	3,30	0,04358	0,38951	2,29923	0,43493	2,26972
5,63	3,64	0,01887	0,33574	2,69306	0,37133	2,6513
5	3,73	0,01454	0,32122	2,8215	0,35442	2,76624
4,38	3,56	0,0127	0,29356	3,0734	0,32537	3,01831

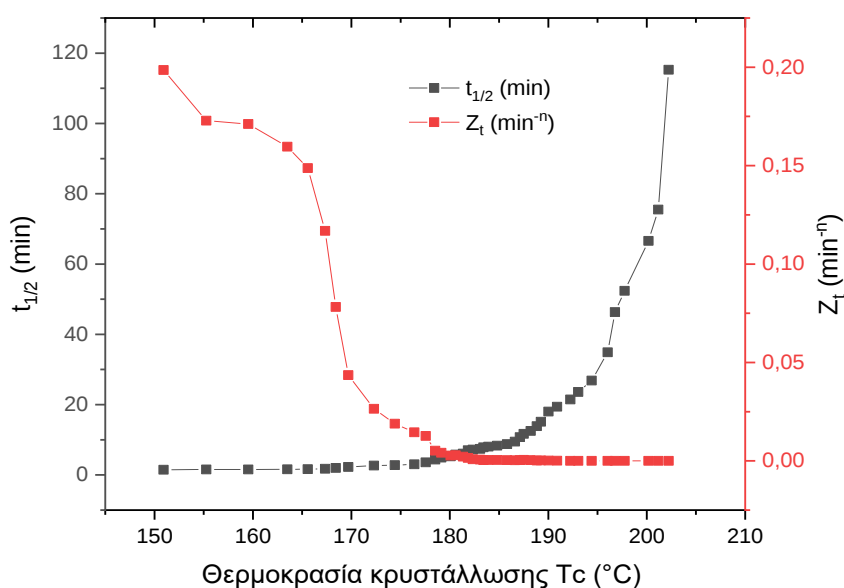
3,75	3,77	0,00519	0,24771	3,66302	0,273	3,58088
2,82	3,43	0,00412	0,20188	4,45156	0,22464	4,36433
2,5	3,43	0,00273	0,17899	5,02112	0,19916	4,92296
2,19	3,29	0,00285	0,1685	5,30898	0,18836	5,28424
2	3,29	0,00212	0,15388	5,81331	0,17202	5,78625
1,88	3,29	0,00154	0,13969	6,40426	0,15615	6,08414
1,63	3,48	7,83443E-4	0,1284	7,01062	0,14264	7,00742
1,57	3,53	6,43882E-4	0,12484	7,22056	0,13849	7,23535
1,47	3,77	3,66014E-4	0,12246	7,4093	0,13497	7,42966
1,41	3,55	4,78739E-4	0,11642	7,74777	0,12907	7,85014
1,36	3,53	4,60898E-4	0,11369	7,92936	0,12611	8,03449
1,25	3,58	3,59538E-4	0,10922	8,26491	0,12099	8,34071
1,1	3,56	3,02003E-4	0,10273	8,78215	0,11387	8,77464
0,94	3,31	3,97011E-4	0,09403	9,52129	0,10503	9,48809
0,82	3,06	4,95446E-4	0,08304	10,68168	0,09362	10,75536
0,74	3,05	3,89802E-4	0,07632	11,62001	0,08606	11,71025
0,71	3,34	1,52979E-4	0,07183	12,47247	0,08018	12,52928
0,63	3,06	2,27066E-4	0,06424	13,80727	0,07243	13,862
0,55	3,06	1,74063E-4	0,05889	15,06272	0,06639	15,12218
0,47	3,15	7,62169E-5	0,04942	18,01389	0,05551	18,02618
0,41	3,23	4,82019E-5	0,04621	19,32279	0,05175	19,40099
0,36	3,31	2,69248E-5	0,04178	21,43114	0,04666	21,47806
0,32	3,32	1,87943E-5	0,03778	23,70279	0,04219	23,62003
0,28	3,44	8,77712E-6	0,03386	26,54639	0,03767	26,84539
0,24	3,48	3,04639E-6	0,02588	34,77933	0,02875	34,895
0,18	3,67	5,33223E-7	0,01961	46,15753	0,02166	46,3256
0,14	3,46	8,25158E-7	0,01742	51,63912	0,01937	52,38506
0,1	3,43	3,66184E-7	0,01333	67,41976	0,01483	66,59607
0,08	3,34	3,54566E-7	0,01178	76,07861	0,01314	75,50506
0,05	3,55	3,29155E-8	0,00777	116,05973	0,00862	115,27588

Οι παράμετροι Avrami K_A και G είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης. Και οι δύο παράμετροι μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, (Σχήμα 12.3.1) ένδειξη ότι η διεργασία χρειάζεται περισσότερο χρόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πως το μοντέλο Avrami περιγράφεται ικανοποιητικά.



Σχήμα 12.3.1 Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας Avrami $K_A(\text{min}^{-1})$ και του αντιστρόφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης όπως προκύπτει από την εξίσωση ($G \approx 1/t_{1/2}$) με τη θερμοκρασία μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

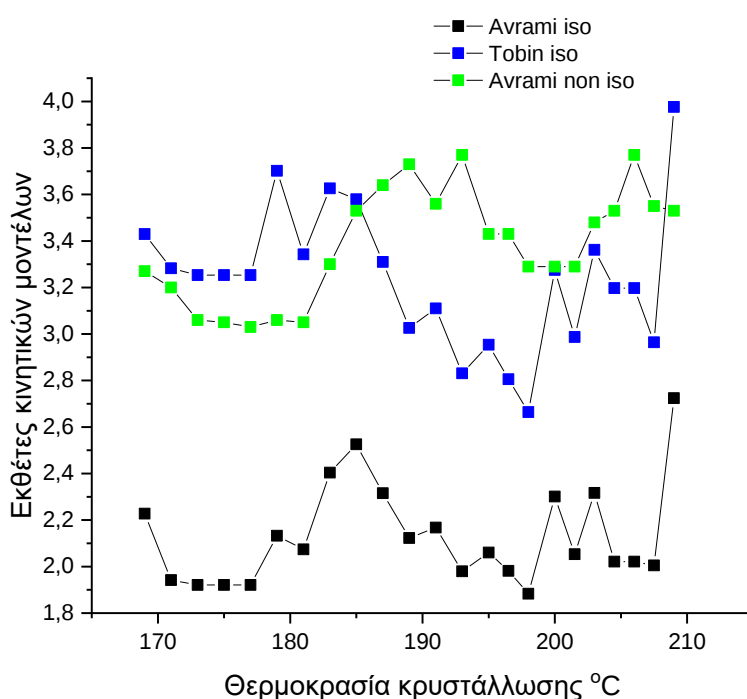
Ο εκθέτης Avrami n που προέκυψε για την περίπτωση του PPT ήταν στο εύρος 3.03-3.77. Γενικά, οι τιμές του n είναι κοντά στο 3 ή υψηλότερες, γεγονός που σχετίζεται με ετερογενή πυρήνωση η οποία ακολουθείται από τρισδιάστατη ανάπτυξη. Έτσι, τα αποτελέσματα για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση υποδεικνύουν εδώ, σε αντίθεση με την ισόθερμη κρυστάλλωση, πιθανή τρισδιάστατη ανάπτυξη τύπου σφαίρας.



Σχήμα 12.3.2 Η μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης και του Z_t (min⁻ⁿ) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα

Το Σχήμα 12.3.2 απεικονίζει τη μεταβολή του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης ($t_{1/2}$) και της σταθεράς ρυθμού (Z_t) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c . Το T_c χρησιμοποιήθηκε ως συνάρτηση του γραφήματος $t_{1/2}$ και Z_t για να παρέχει μια σύγκριση των δεδομένων στην ίδια θερμοδυναμική κινητήρια δύναμη (Wunderlich, 1976). Η γραφική παράσταση δείχνει μια αύξηση του $t_{1/2}$ σε αντίθεση με μια μείωση του Z_t με την αύξηση του T_c όπως αναφέρεται σε άλλη βιβλιογραφία ημικρυσταλλικών πολυμερών.

Τέλος στο Σχήμα 12.3.3 εμφανίζονται η μεταβολή του εκθέτη κάθε κινητικού μοντέλου για ισόθερμες αλλά και μη ισόθερμες συνθήκες κρυστάλλωσης με σκοπό την σύγκριση τους σε σχέση με την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PPT.



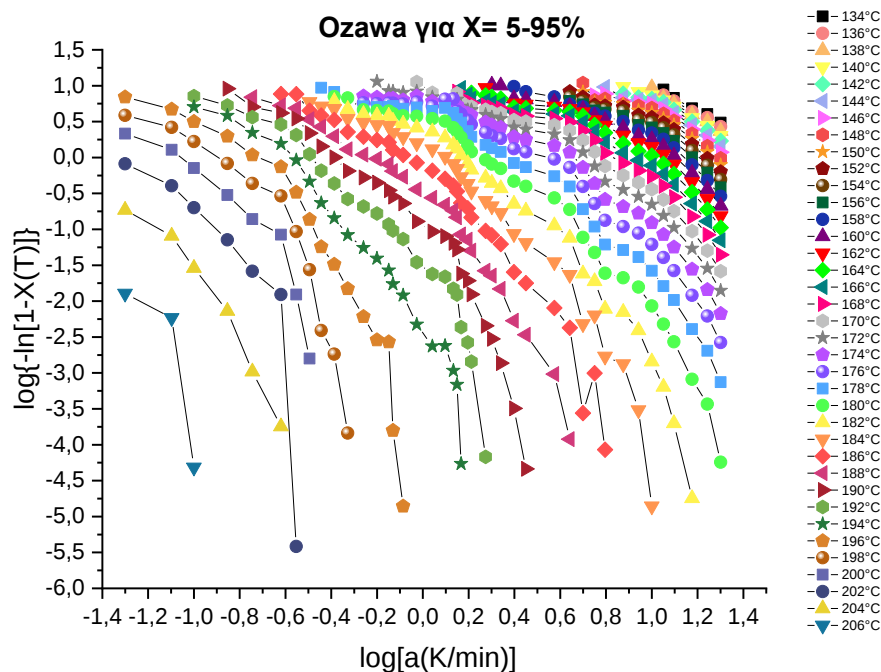
Σχήμα 12.3.3 Μεταβολή του εκθέτη Avrami, Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση και του εκθέτη Avrami, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης

12.4 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

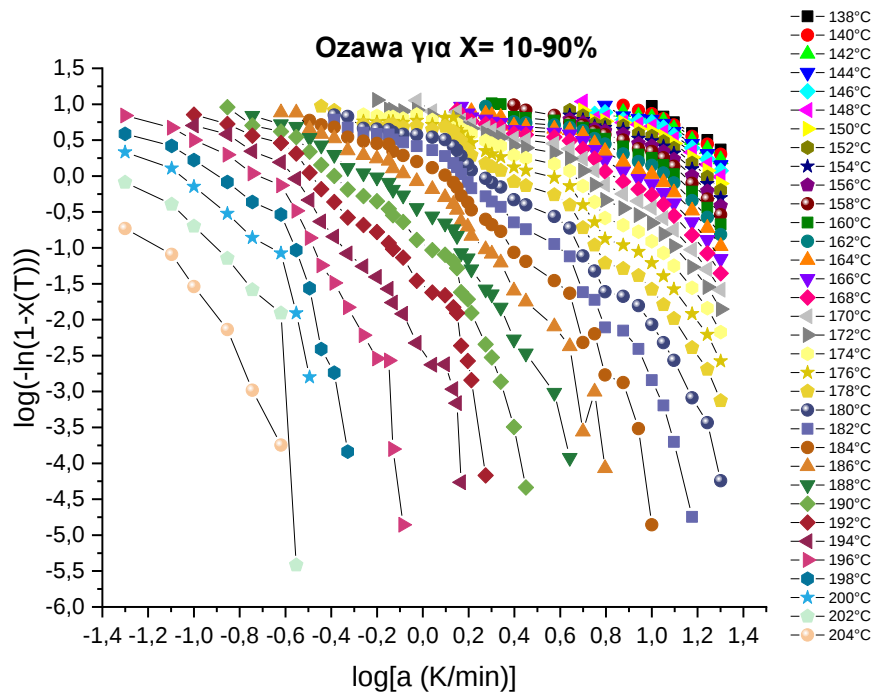
Η ανάλυση Ozawa βοηθάει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την ισόθερμη κρυστάλλωση, ενώ υπάρχουν δεδομένα ψύξης. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με χρήση της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Ozawa. Τα δεδομένα της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα αναλύθηκαν με χρήση της διπλής λογαριθμικής μορφής της εξίσωσης Ozawa:

$$\log\{-\ln[1 - X(T)]\} = \log K^*(T) - m \log a \quad \text{Εξίσωση 12.4}$$

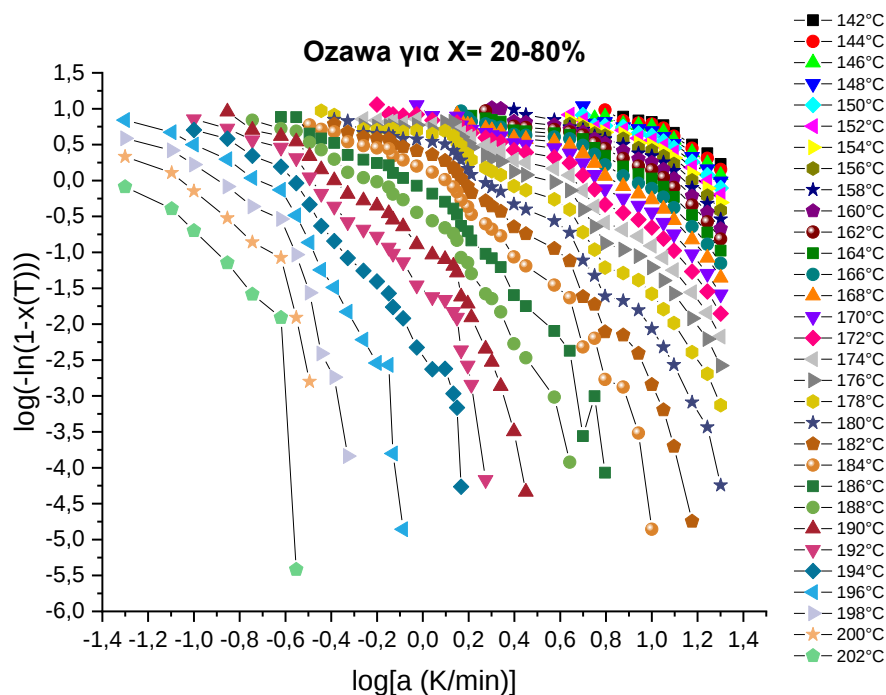
Με βάση αυτή την εξίσωση κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα Ozawa [Σχήμα 12.4 (α,β,γ)], των οποίων η κλίση ισούται με τον εκθέτη Ozawa, m , από την κλίση υπολογίζεται ο εκθέτης Ozawa, m , που εξαρτάται από τη διάσταση της ανάπτυξης κρυστάλλου και θεωρητικά ταυτίζεται με τον εκθέτη Avrami και από την τεταγμένη επί την αρχή η $K^*(T)$, που είναι η συνάρτηση ψύξης και σχετίζεται με τον συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης και υποδεικνύει πόσο γρήγορα προχωρά η κρυστάλλωση. Για κρυστάλλωση τήγματος, η $K^*(T)$ αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Στον Πίνακα 12.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας εύρους 5-95% (Σχήμα 12.4α). Παρατηρείται πως, με αύξηση της θερμοκρασίας, ο εκθέτης Ozawa αυξάνεται, ενώ η $K^*(T)$ μειώνεται, γεγονός που σημαίνει πως η κρυστάλλωση διευκολύνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 12.4α Διάγραμμα Ozawa για X=5-95% για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα



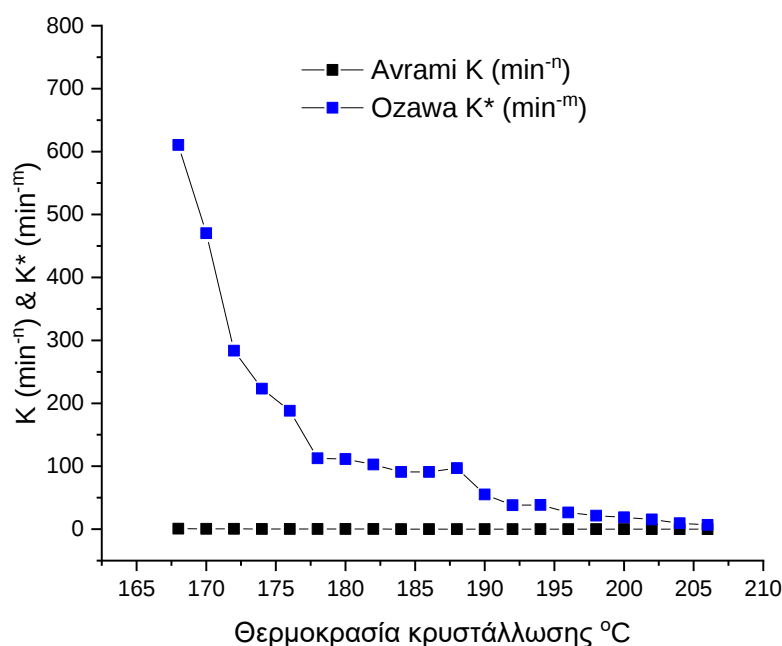
Σχήμα 12.4β Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας μεταξύ 10 και 90%



Σχήμα 12.4γ Διάγραμμα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας μεταξύ 20 και 80%

Πίνακας 12.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Θερμοκρασία °C	Εκθέτης Ozawa m	K*(T) (min ^{-m})
134 °C	1,76835	610,35943
136 °C	1,71736	470,26441
138 °C	1,91957	736,71929
140 °C	1,61798	283,51727
142 °C	1,57787	223,23027
144 °C	1,5616	188,05534
146 °C	1,41889	112,64111
148 °C	1,47407	111,35961
150 °C	1,50403	102,77476
152 °C	1,5223	90,9364
154 °C	1,59434	91,04369
156 °C	1,69668	96,89208
158 °C	1,54432	55,02001
160 °C	1,47918	38,11193
162 °C	1,58655	38,52314
164 °C	1,53742	26,3894
166 °C	1,57927	21,51666
168 °C	1,67471	18,86473
170 °C	1,75686	15,35205
172 °C	1,71766	9,36186
174 °C	1,81677	6,86848
176 °C	2,07216	6,11847
178 °C	2,22301	3,89778
180 °C	2,68287	3,05471
182 °C	3,05014	1,9878
184 °C	3,11057	0,86317
186 °C	3,0811	0,3636
188 °C	3,06128	0,15636
190 °C	3,40263	0,04928
192 °C	3,24611	0,0194
194 °C	3,82408	0,00366
196 °C	4,08355	3,65366E-4
198 °C	4,0805	1,16998E-4
200 °C	3,43597	1,90224E-4
202 °C	5,36967	4,6009E-7
204 °C	4,5343	5,22523E-7
206 °C	7,0591	1,55229E-11



Σχήμα 12.4.1 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Avrami, K_A , για την ισόθερμη κρυστάλλωση και της συνάρτησης ψύξης Ozawa, $K^*(T)$, για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας

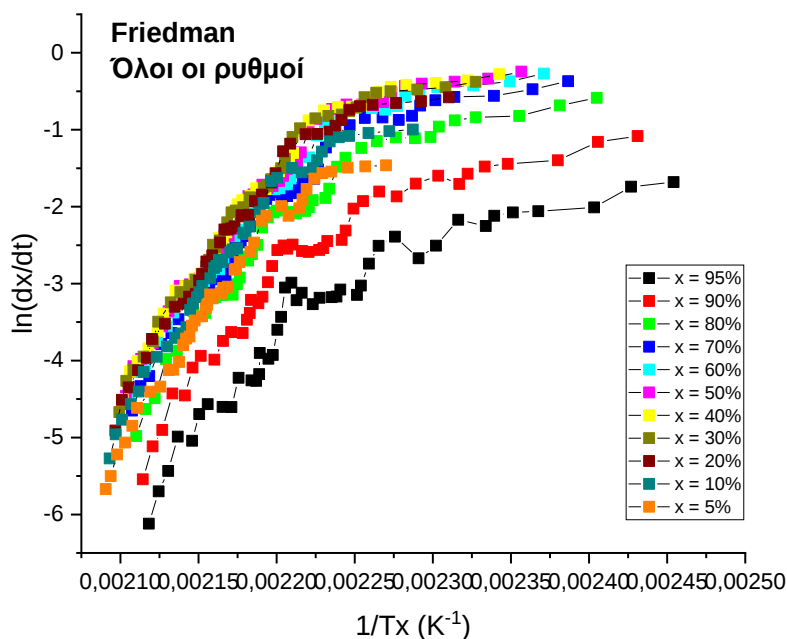
Οι παράμετροι Ozawa K^* για μη ισόθερμη και Avrami K για ισόθερμη κρυστάλλωση αντίστοιχα είναι ενδεικτικές του ρυθμού κρυστάλλωσης και μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Σχήμα 12.4.1). Σημαντικό είναι το γεγονός πως η σταθερά Ozawa φαίνεται να εμφανίζει πολύ μεγάλη εξάρτηση με την θερμοκρασία σε σχέση με αυτή της σταθεράς Avrami κυρίως στο θερμοκρασιακό εύρος των 165-190 °C ενώ μετά τείνει να εντάσσεται σε παρόμοιες τιμές με αυτές της σταθεράς Avrami.

12.5 Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από το τήγμα με εφαρμογή της μεθόδου ισομετατροπής Friedman

Σύμφωνα με τη διαφορική μέθοδο ισομετατροπής του Friedman, διαφορετικές αποτελεσματικές ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίζονται για κάθε σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας, $X=5-95\%$, σύμφωνα με την εξίσωση που αναφέρθηκε και παραπάνω:

$$\ln (dX/dt)_{X,i} = \text{const} - (\Delta E_X/RT_{X,i}) \quad \text{Εξίσωση 12.5}$$

Η συνάρτηση $X(t)$ διαφορίζεται αρχικά ως προς τον χρόνο για να ληφθεί η στιγμιαία ταχύτητα κρυστάλλωσης, dX/dt . Οι τιμές dX/dt για ένα συγκεκριμένο X για διάφορους ρυθμούς ψύξης σχετίζονται με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_X . Στη συνέχεια, κάνοντας τη γραφική παράσταση του $\ln (dX/dt)_{X,i}$ που έχει ληφθεί σε διάφορους ρυθμούς ψύξης, ως προς το $1/T_X$, πρέπει να ληφθεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με $-\Delta E_X/R$ (46).

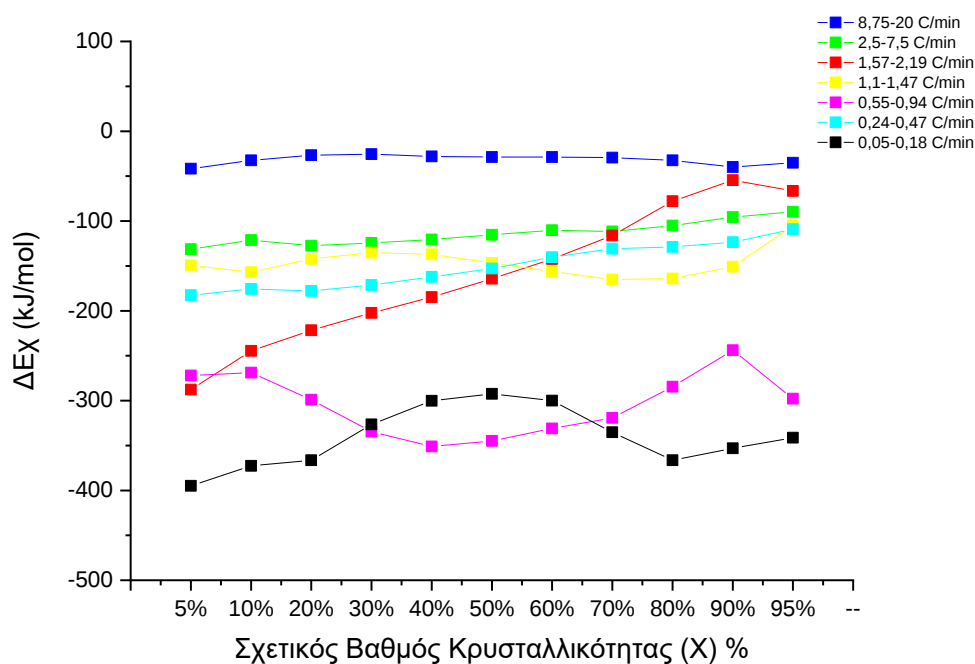


Σχήμα 12.5 Διάγραμμα Friedman για όλους τους ρυθμούς ψύξης

Πίνακας 12.5 Αποτελέσματα της μεθόδου Friedman για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα για όλους τους ρυθμούς ψύξης

X%	Μέση Θερμοκρασία	ΔEx (kJ/mol)
5	188,3512	-209,96463
10	186,9836	-197,08917
20	185,2487	-179,89787
30	183,9641	-166,80467
40	182,8579	-156,13004
50	181,818	-147,09224
60	180,7992	-138,89508
70	179,6511	-130,93194
80	178,3128	-122,51683
90	176,3754	-110,21585
95	174,6217	-102,97004

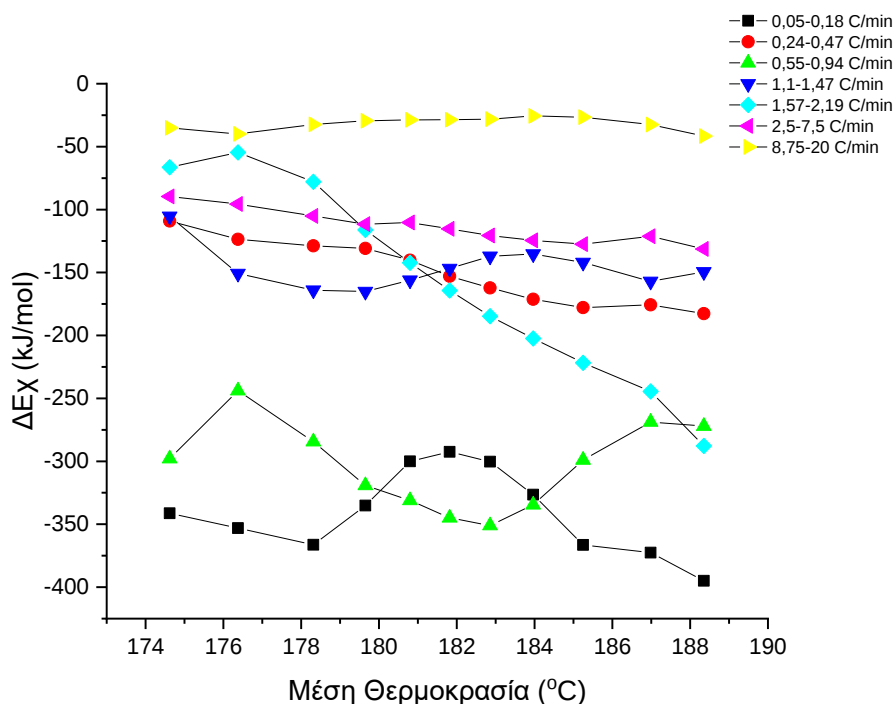
Με την αύξηση του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας, αυξάνεται η αποτελεσματική ενέργεια ενεργοποίησης κρυστάλλωσης και μειώνεται η θερμοκρασία. Ωστόσο, επειδή οι εφαρμοζόμενοι ρυθμοί ψύξης είναι πάρα πολλοί και το εύρος μεγάλο και επειδή εμφανίζεται καμπυλότητα στο παραπάνω διάγραμμα, χωρίστηκαν 7 σετ ρυθμών ψύξης (0.05-0.18 °C/min, 0.24-0.47 °C/min, 0.55-0.94 °C/min, 1.1-1.47 °C/min, 1.57-2.19 °C/min, 2.5-7.5 °C/min και 8.75-20 °C/min) προκειμένου να γίνει η ανάλυση και να εξαχθεί η ενέργεια ενεργοποίησης, όπως παρουσιάζεται ακολούθως.



Σχήμα 12.5.1 Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) από τον σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

Σύμφωνα με το διάγραμμα όλες οι εκτιμώμενες ενέργειες ενεργοποίησης έχουν αρνητικές τιμές. Παρατηρείται η γενική τάση της μετατόπισης της αποτελεσματική ενέργειας ενεργοποίησης σε λιγότερο αρνητικές τιμές με την έκταση της κρυστάλλωσης του τήγματος και τη μείωση της θερμοκρασίας, μια τυπική συμπεριφορά ποικίλων συστημάτων πολυμερών. Ιδιαίτερα σε πιο αργούς ρυθμούς ψύξης ($0,03-0,09$ °C/min), η ΔE παίρνει μεγάλες αρνητικές τιμές σε χαμηλά επίπεδα μετατροπής που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο σημείο τήξης. Καθώς αυξάνονται οι ρυθμοί ψύξης, η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, που απέχουν περισσότερο από τη θερμοκρασία τήξης ισορροπίας και οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης γίνονται μεγαλύτερες, αλλά παραμένουν αρνητικές. Η μεταβολή της τιμής ΔE με το σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας αποδίδεται στην εξάρτηση από τη θερμοκρασία του ενεργειακού φράγματος για την πυρήνωση, το οποίο μειώνεται με την αύξηση του βαθμού μετατροπής του τήγματος ή με την μείωση της θερμοκρασίας κατά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από το τήγμα.

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί επίσης να απεικονιστεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, Σχήμα 12.5.2 λαμβάνοντας μια μέση θερμοκρασία που σχετίζεται με κάθε τιμή του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του ΔE_x με τη μέση θερμοκρασία για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.



Σχήμα 12.5.2 Εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔE_x) από τη μέση θερμοκρασία για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα

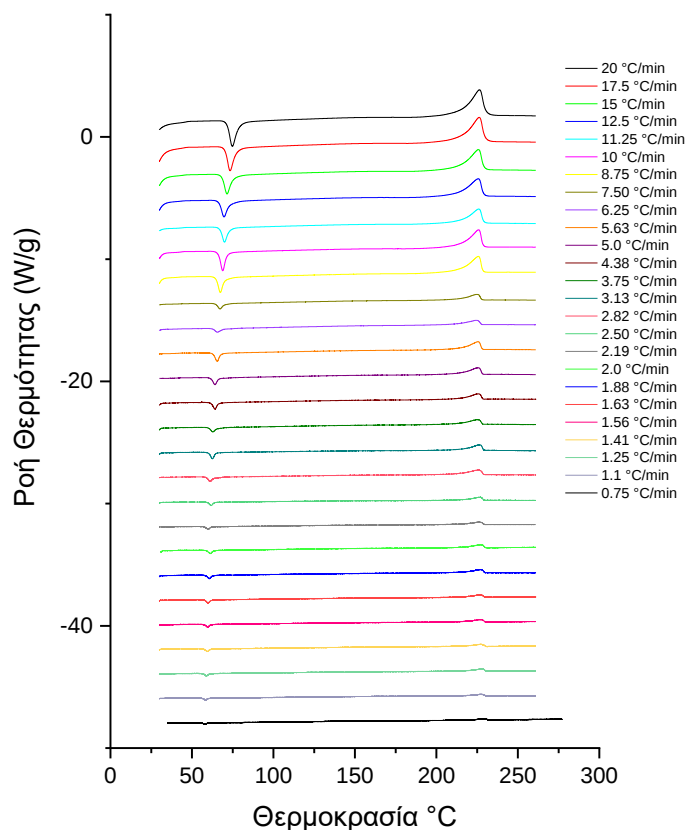
Η τιμή της ΔE_x κατά κύριο λόγο γίνεται λιγότερο αρνητική με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, για τις περισσότερες περιοχές ρυθμών ψύξης, όπως διαπιστώνεται σε διάφορα πολυμερή, γεγονός που δείχνει ξανά ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν όμως και αποκλίσεις από αυτήν την τάση για κάποιες ομάδες ρυθμών, όπου στους χαμηλούς βαθμούς μετατροπής, με τη μείωση της μέσης θερμοκρασίας, η ενέργεια ενεργοποίησης εμφανίζει την τάση για έντονα αρνητικές τιμές. Οι παρατηρούμενες ιδιαίτερα αρνητικές τιμές της ΔE καθώς μειώνεται η μέση θερμοκρασία, για τους αργούς ρυθμούς ψύξης, υποδεικνύουν ότι ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι ελάχιστος σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο σημείο τήξης. Η ασυνέχεια αυτή στους πιο αργούς ρυθμούς ψύξης μπορεί να αποδοθεί είτε σε αλλαγή του μηχανισμού κρυστάλλωσης είτε σε απόκλιση λόγω σφάλματος πειραματικής φύσεως.

Κεφάλαιο 13° Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο

13.1 Μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο με DSC

Στη ψυχρή κρυστάλλωση η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα λέγεται θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (cold-crystallization temperature, T_{cc}). Το επίθετο «ψυχρή» δόθηκε σε αυτή την κρυστάλλωση καθώς η οργάνωση της άμορφης προς τη κρυσταλλική φάση ξεκινά από χαμηλή θερμοκρασία (με θέρμανση) και όχι από την κατάσταση τήγματος όπως στη συνήθη κρυστάλλωση. Και αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από την T_g και κάτω από την T_m . Η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται σε πολυμερή που μπορούν αλλά δεν πρόλαβαν να κρυσταλλωθούν κατά την απότομη ψύξη (quenching). Με αύξηση της υπέρψυξης, μειώνεται η κρυσταλλικότητα του δείγματος και στη περίπτωση που το τήγμα ψυχθεί απότομα σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g , τότε υαλοποιείται (57). Τελείως άμορφα ή με μικρή κρυσταλλικότητα πολυμερή, δύναται να κρυσταλλωθούν σε κάποιο βαθμό κατά τη θέρμανση (19).

Για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων για εύρος ρυθμών θέρμανσης από 0.25 έως 20°C/min μέσω DSC. Να σημειωθεί πως είναι πολύ δύσκολη η λήψη πλήρως άμορφου πολυμερούς κατά τη διαδικασία ψύξης ή με απότομη ψύξη πάνω σε πάγο. Ακόμη πιο δύσκολη φαίνεται πως είναι η πρόληψη σχηματισμού πυρήνων κρυστάλλωσης. Στο Σχήμα 13.1 φαίνονται οι σαρώσεις θέρμανσης DSC από την ύαλο του PPT με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης και στο Σχήμα 13.1.1 φαίνεται η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρείται πως οι εξώθερμες κρυστάλλωσης με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης γίνονται πιο ευρείες και εντοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό είναι αναμενόμενο για τις περιοχές αυτές καθώς ελέγχονται από τη διάχυση. Τέλος, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 13.1.2, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g και η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} , αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, ενώ η θερμοκρασία τήξης μειώνεται.

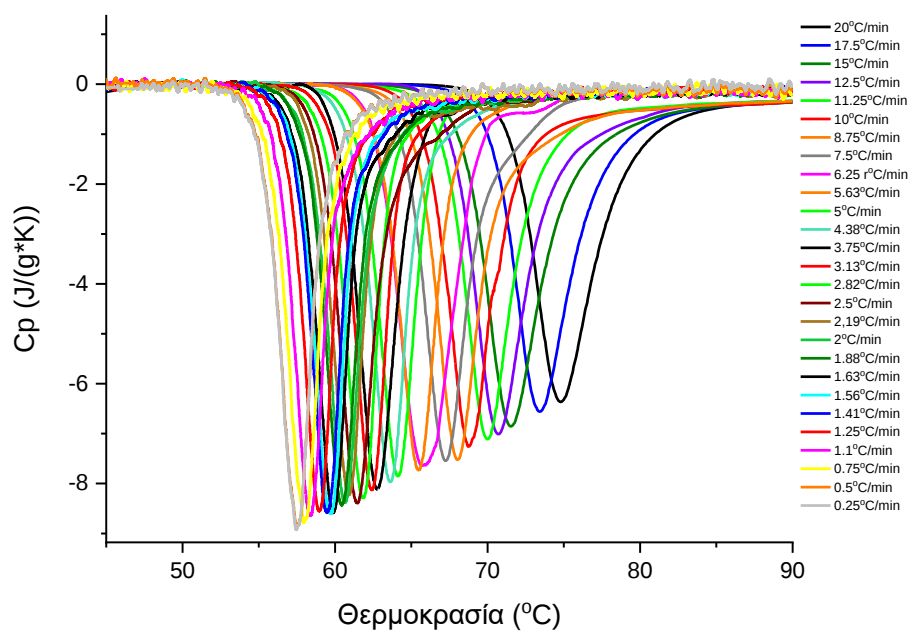
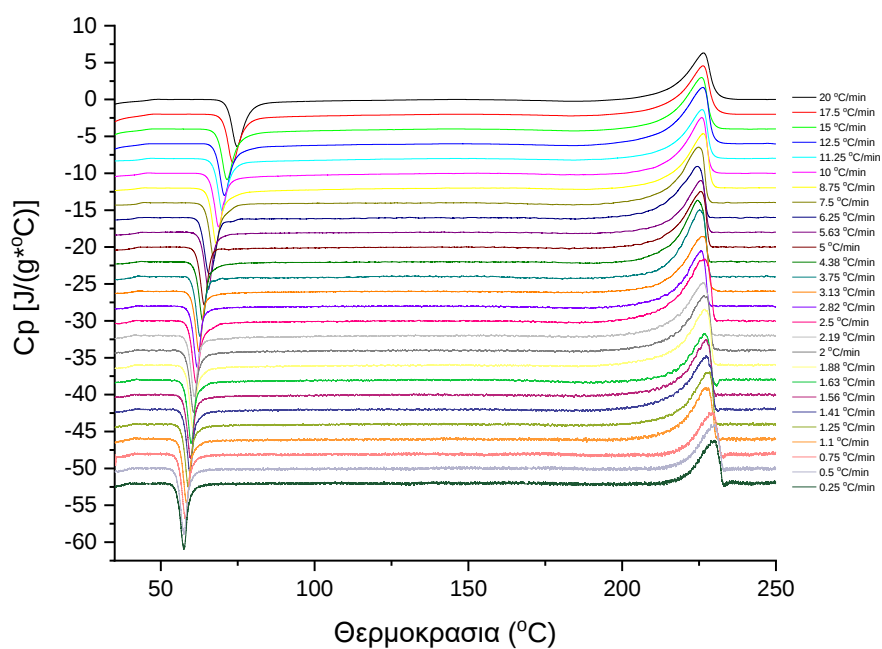


Σχήμα 13.1 Σαρώσεις θέρμανσης DSC από την ύαλο του PPT με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

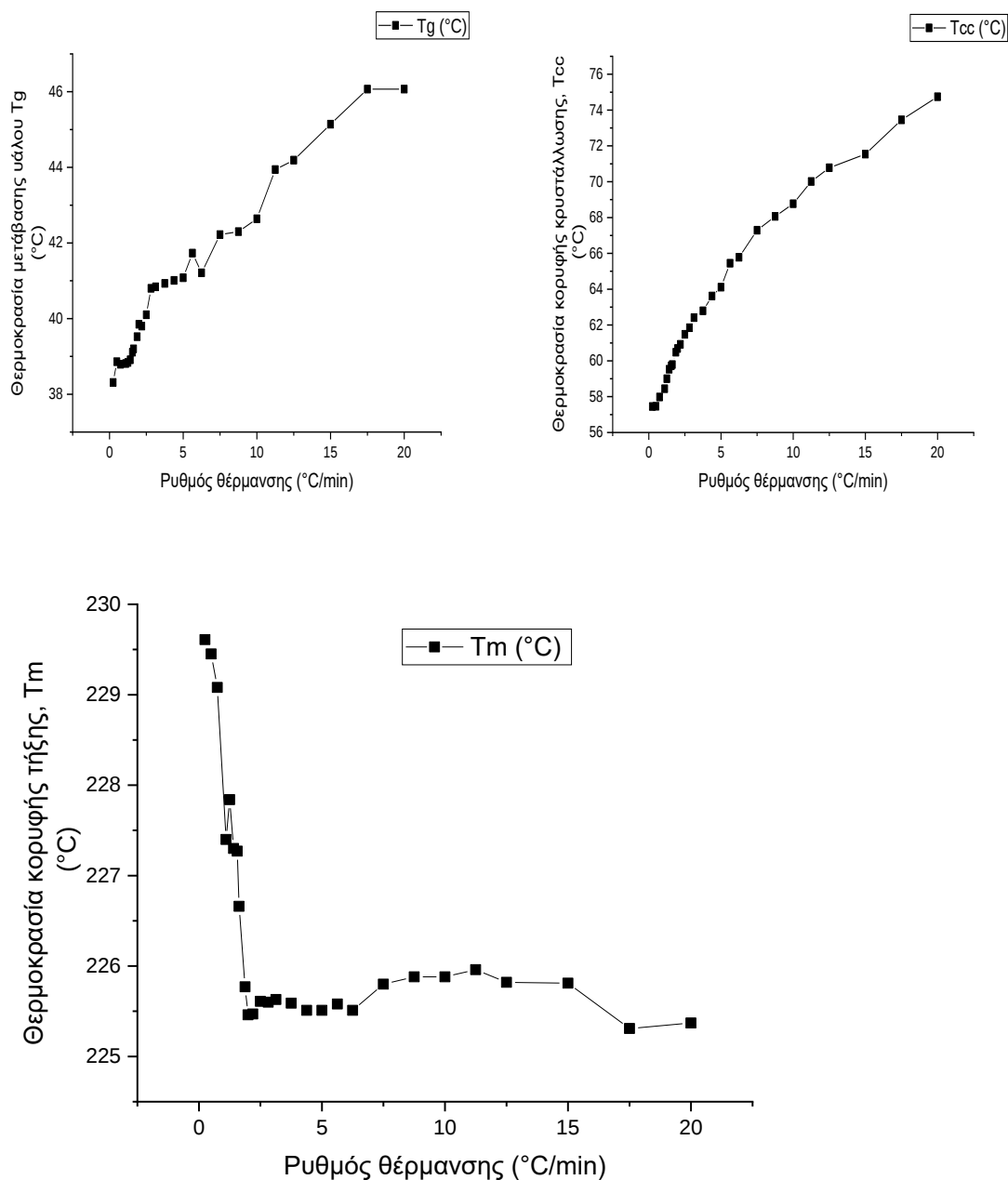
Με γρήγορη θέρμανση περιορίζεται ο χρόνος κρυστάλλωσης, συνεπώς το φαινόμενο ξεκινά σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, όταν δηλαδή υπάρξει ο απαιτούμενος χρόνος. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, άρα και μεγαλύτερη απόσταση από τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου, η κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων είναι αυξημένη και ευνοείται η κρυστάλλωση. Κρυστάλλωση σε χαμηλή θερμοκρασία όπως συμβαίνει κατά τη θέρμανση από την ύαλο με αργούς ρυθμούς, δίνει ατελείς κρυστάλλους και επομένως συμβαίνει εκτενής και διαρκής τελειοποίηση της δομής με αποτέλεσμα να είναι υψηλές οι θερμοκρασίες τήξης. Αντίθετα, γρήγορη θέρμανση και κρυστάλλωση σε υψηλή θερμοκρασία δεν επιτρέπει πλέον μεγάλη έκταση ανακρυστάλλωσης στα πλαίσια μια γρήγορης θέρμανσης κοντά στη θερμοκρασία τήξης. Οπότε αφού δεν υπάρχει χρόνος και δυνατότητα γρήγορης ανακρυστάλλωσης σε τέτοιες υψηλές σχετικά θερμοκρασίες, οι κρύσταλλοι τήκονται πριν τελειοποιηθούν, άρα είναι εύλογο οι θερμοκρασίες τήξης να είναι χαμηλότερες κατά τη θέρμανση με γρήγορους ρυθμούς. Ομοίως και η μετάβαση υάλου έχει σχέση με χρόνους χαλάρωσης των τμημάτων των αλυσίδων. Αργοί ρυθμοί παρέχουν τους απαιτούμενους χρόνους, άρα το φαινόμενο της μετάβασης υάλου συμβαίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία για αργό ρυθμό θέρμανσης και σε όλο και μεγαλύτερη θερμοκρασία όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης.

Πίνακας 13.1 Θερμοκρασίες μετάβασης υάλου, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης για θερμάνσεις του PPT από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Θερμοκρασία μετάβασης υάλου, T _g (°C)	Θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, T _{cc} (°C)	Θερμοκρασία τήξης, T _m (°C)
20	46,07	74,74	225,37
17,5	46,07	73,45	225,31
15	45,14	71,54	225,81
12,5	44,19	70,78	225,82
11,25	43,94	70,01	225,96
10	42,64	68,77	225,88
8,75	42,3	68,06	225,88
7,5	42,22	67,29	225,8
6,25	41,21	65,78	225,51
5,63	41,73	65,45	225,58
5	41,08	64,11	225,51
4,38	41,01	63,62	225,51
3,75	40,93	62,79	225,59
3,13	40,84	62,41	225,63
2,82	40,8	61,85	225,6
2,5	40,1	61,48	225,61
2,19	39,8	60,92	225,47
2	39,85	60,69	225,46
1,88	39,52	60,48	225,77
1,63	39,2	59,79	226,66
1,56	39,11	59,72	227,27
1,41	38,91	59,53	227,3
1,25	38,84	59	227,84
1,1	38,81	58,44	227,4
0,75	38,79	57,98	229,08
0,5	38,86	57,46	229,45
0,25	38,31	57,45	229,61



Σχήμα 13.1.1 α) Η μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, C_p , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για τους αναγραφόμενους ρυθμούς θέρμανσης και β) μεγέθυνση στην περιοχή της κρυστάλλωσης.

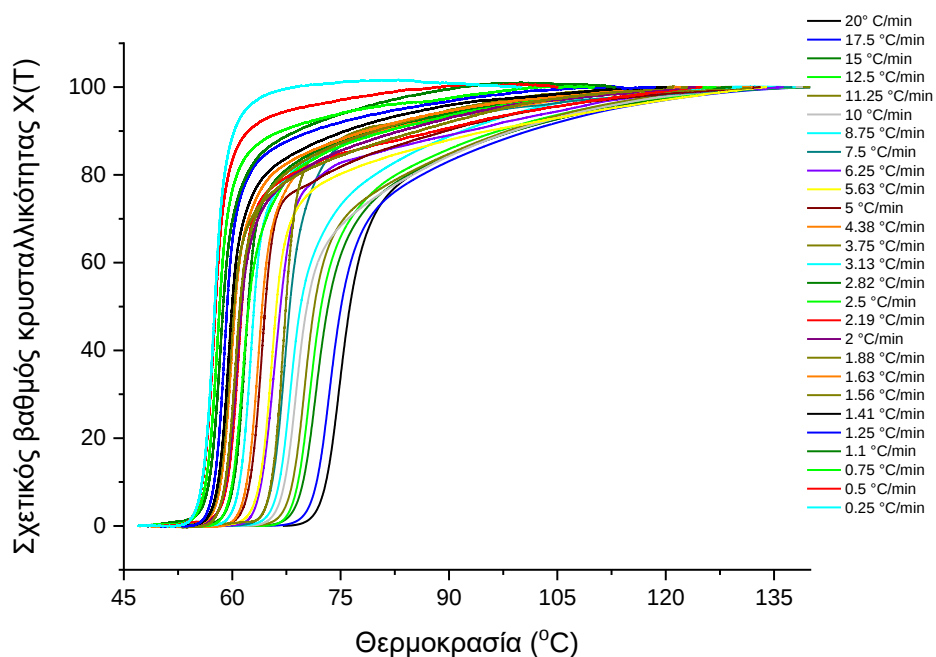


Σχήμα 13.1.2 Μεταβολή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου, T_g , της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης, T_{cc} και της θερμοκρασίας τήξης, T_m του PPT με αυξανόμενο ρυθμό θέρμανσης

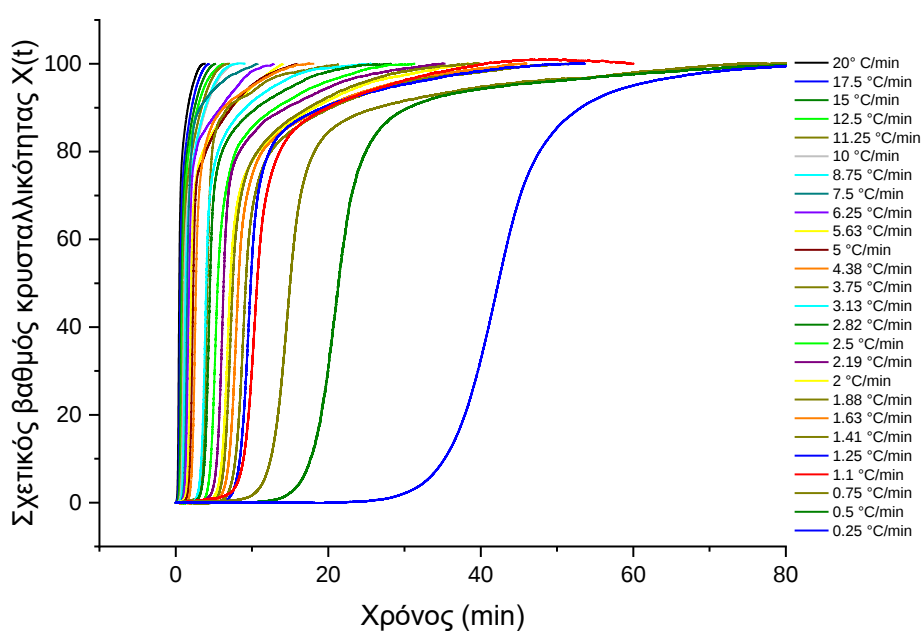
Από τα διαγράμματα συμπεραίνουμε πως όσο πιο μεγάλος είναι ο ρυθμός θέρμανσης τόσο πιο μεγάλο είναι το T_g , καθώς έχει λιγότερο χρόνο η δομή του κρυστάλλου να τελειοποιηθεί και αντίστοιχα αυξάνεται και η T_c . Αντίθετα η T_m μειώνεται, δηλαδή λιώνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για μεγάλους ρυθμούς θέρμανσης, γιατί δεν προλαβαίνει να τελειοποιηθεί η δομή.

13.2 Κινητική της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο

Οι ημιπερίοδοι κρυστάλλωσης, $t_{1/2}$, προσδιορίστηκαν από τα διαγράμματα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας έναντι του χρόνου για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (Σχήμα 13.2β). Αυξάνοντας τον ρυθμό θέρμανσης, η κρυστάλλωση από την ύαλο συνέβαινε σε ολοένα και υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά και με αυξανόμενο ρυθμό, όπως φαίνεται από τις τιμές του $1/t_{1/2}$ (Πίνακας 13.2).



(α)



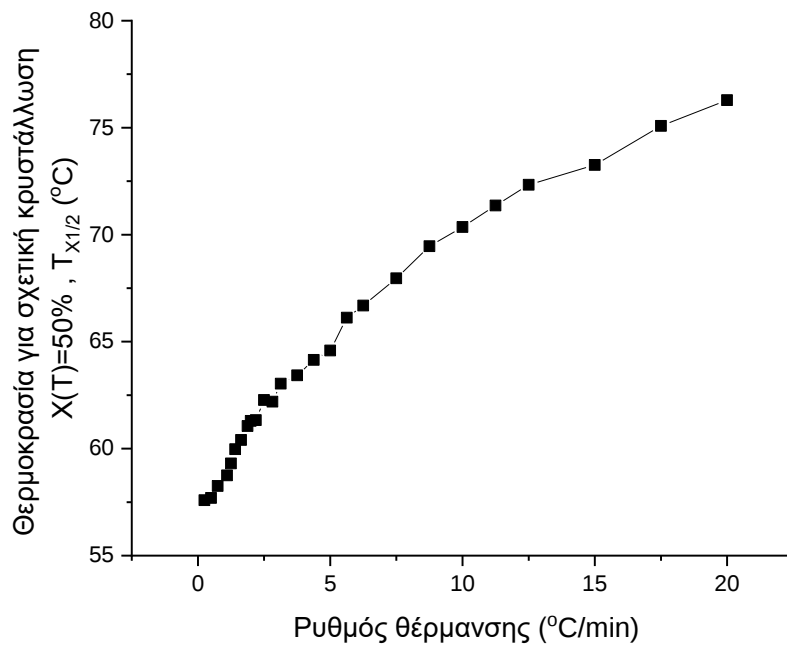
(β)

Σχήμα 13.2 (α) Σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $X(T)$ και (β) σχετικός βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου, $X(t)$, για τη θέρμανση του PPT από την ύαλο με τους αναγραφόμενους ρυθμούς.

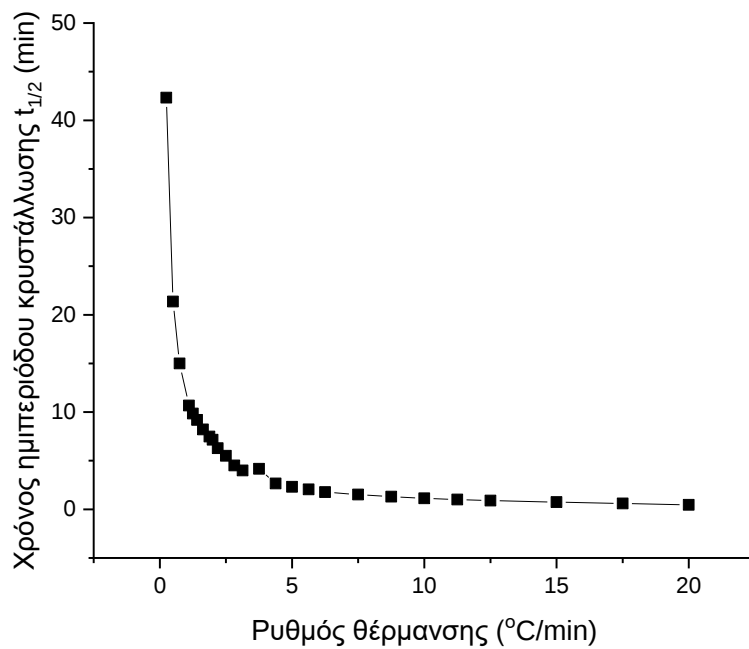
Εμφανίζουμε το διάγραμμα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία από το οποίο μπορεί να εξαχθεί η θερμοκρασία για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X(T)=50\%$. Η γραφική παράσταση αυτού του μεγέθους ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης παρουσιάζεται στο σχήμα και καταδεικνύεται πως αυξάνονται εκθετικά. Καθώς επίσης και από το διάγραμμα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας σε σχέση με το χρόνο λαμβάνουμε την ημιπερίοδο κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης παρατηρώντας ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης τόσο μειώνεται το $t_{1/2}$.

Πίνακας 13.2 Χαρακτηριστικές παράμετροι της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT από την ύαλο

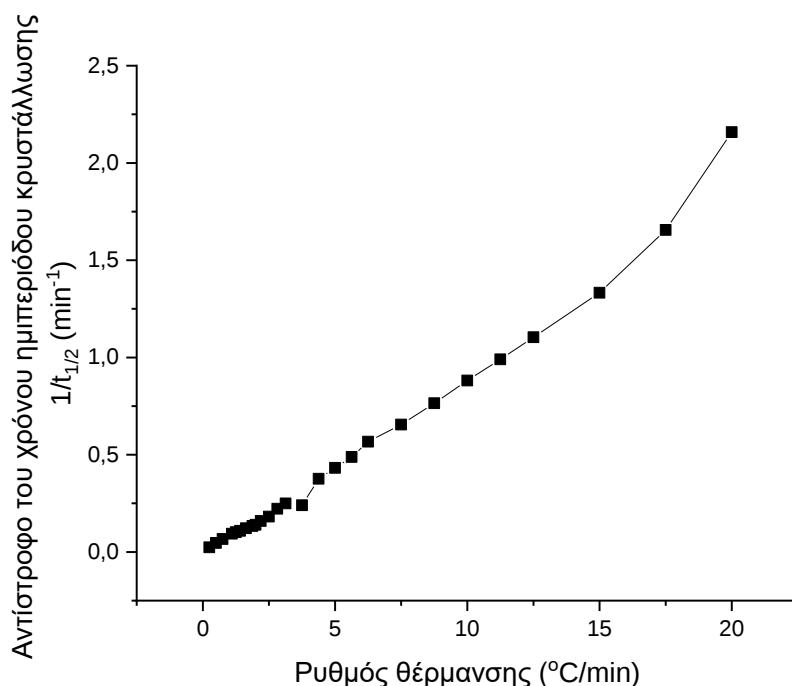
Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Θερμοκρασία για σχετική κρυστάλλωση $X(T)=50\%$, $T_{X1/2}$	Χρόνος ημίσειας κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min)	Αντίστροφο του χρόνου ημίσειας κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ (min ⁻¹)
20	76,28549	0,46337	2,1581
17,5	75,08599	0,6041	1,65536
15	73,25999	0,75047	1,33249
12,5	72,33109	0,906	1,10375
11,25	71,36399	1,0095	0,99059
10	70,35849	1,13407	0,88178
8,75	69,46139	1,30736	0,7649
7,5	67,96029	1,52655	0,65507
6,25	66,68469	1,7624	0,56741
5,63	66,11829	2,04872	0,48811
5	64,58609	2,3105	0,43281
4,38	64,14919	2,65851	0,37615
3,75	63,42588	4,16611	0,24003
3,13	63,03339	4,00233	0,24985
2,82	62,19779	4,50199	0,22212
2,5	62,27279	5,5086	0,18153
2,19	61,33199	6,28516	0,1591
2	61,29579	7,1472	0,13991
1,88	61,05729	7,47569	0,13377
1,63	60,40309	8,21957	0,12166
1,41	59,97269	9,19291	0,10878
1,25	59,30579	9,84312	0,10159
1,1	58,74579	10,67645	0,09366
0,75	58,25419	15	0,06667
0,5	57,69389	21,3638	0,04681
0,25	57,58939	42,3316	0,02362



Σχήμα 13.2.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας για σχετική κρυστάλλωση $X(T)=50\%$, $T_{X1/2}$ συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης



Σχήμα 13.2.2 Μεταβολή του χρόνου ημιπεριόδου κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ (min) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης



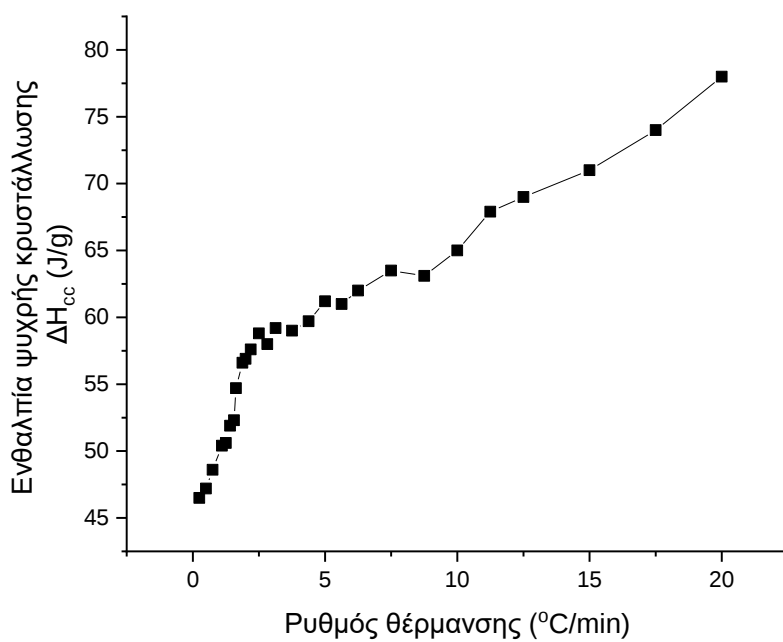
Σχήμα 13.2.3 Μεταβολή του αντίστροφου του χρόνου ημιπεριόδου κρυστάλλωσης $1/t_{1/2}$ (min⁻¹) συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης

Από το διάγραμμα του βαθμού κρυσταλλικότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία μπορεί να εξαχθεί η θερμοκρασία για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας $X(T)=50\%$. Η γραφική παράσταση αυτού του μεγέθους ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης παρουσιάζεται στο σχήμα και καταδεικνύεται πως αυξάνονται εκθετικά. Επίσης από το διάγραμμα του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας σε σχέση με το χρόνο λαμβάνεται ο χρόνος ημιπεριόδου κρυστάλλωσης συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης παρατηρώντας ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης τόσο μειώνεται το $t_{1/2}$.

Πίνακας 13.2.1 Τιμές της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο

Ρυθμός θέρμανσης (°C/min)	Θερμοκρασία για σχετική κρυστάλλωση $X(T)=50\%$, $T_{X1/2}$
0,25	78
0,5	74
0,75	71
1,1	69
1,25	67,9
1,41	65
1,56	63,1
1,63	63,5
1,88	62
2	61
2,19	61,2

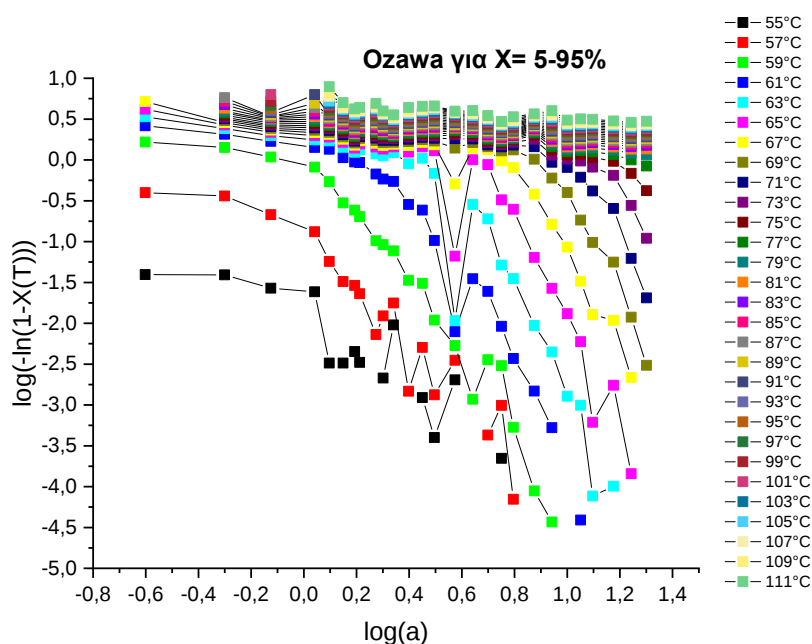
2,5	59,7
2,82	59
3,13	59,2
3,75	58
4,38	58,8
5	57,6
5,63	56,9
6,25	56,6
7,5	54,7
8,75	52,3
10	51,9
11,25	50,6
12,5	50,4
15	48,6
17,5	47,2
20	46,5



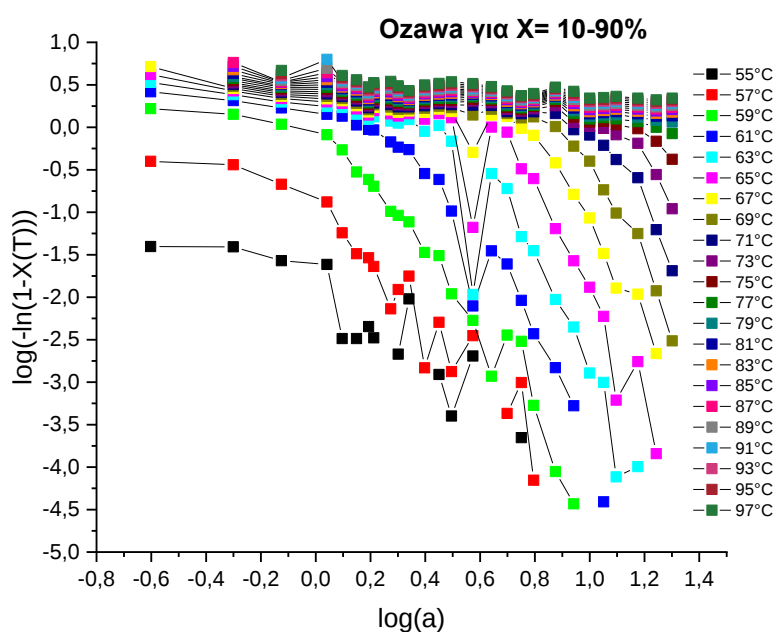
Σχήμα 13.2.4 Μεταβολή της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει του ρυθμού θέρμανσης για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο

13.3 Ανάλυση Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

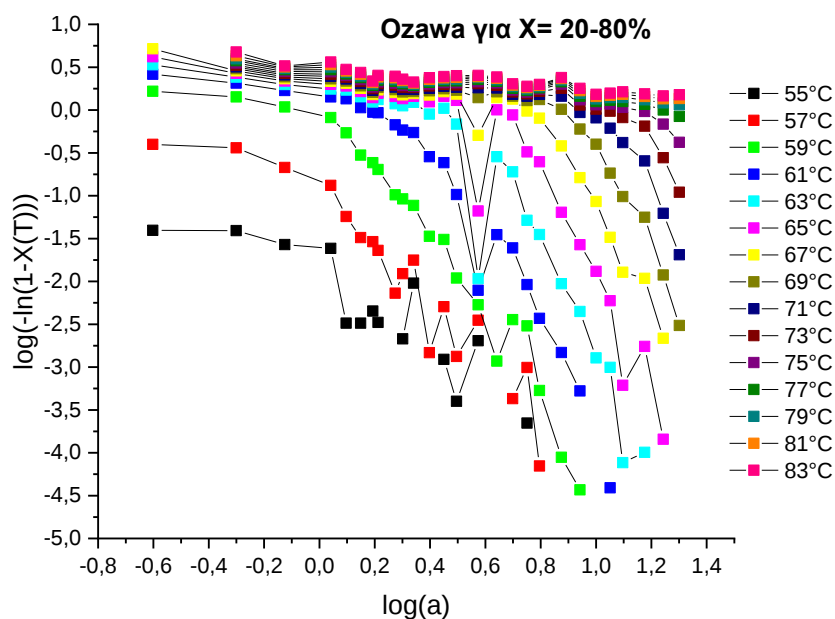
Τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση από την ύαλο και στην κρυστάλλωση από το τήγμα παραπάνω αναλύθηκαν σύμφωνα με την εξίσωση Ozawa (Εξίσωση 12.4). Τα διαγράμματα Ozawa φαίνονται στο Σχήμα 13.3 (α,β,γ) για σχετικούς βαθμούς κρυσταλλικότητας 5-95%, 10-90% και 20-80%. Δεν υπάρχει ιδιαίτερα ικανοποιητική γραμμικότητα στα διαγράμματα της εξίσωσης Ozawa. Στον Πίνακα 13.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa.



(α)



(β)



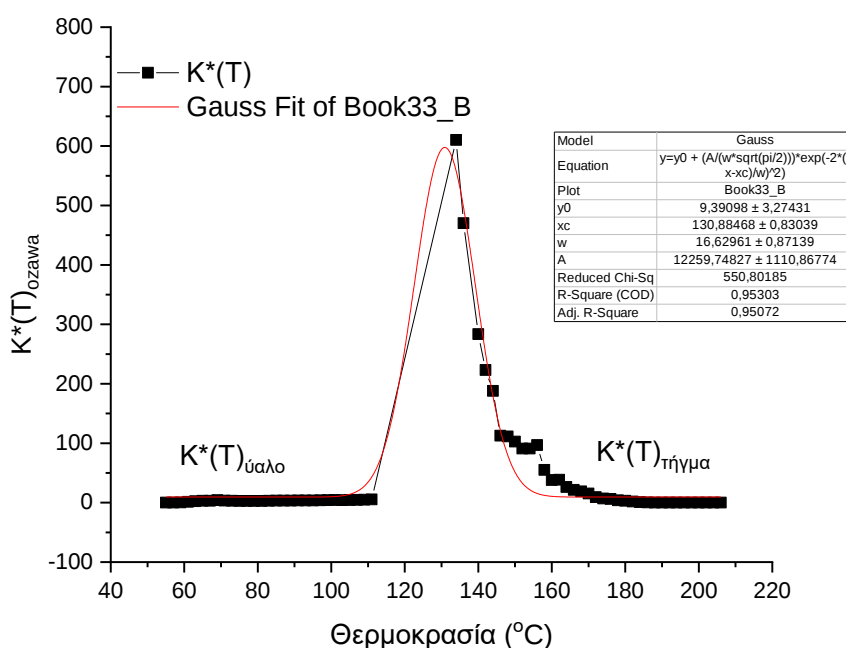
(γ)

Σχήμα 13.3 Διαγράμματα Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο α) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 5-95% β) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 10-90% και γ) για σχετικό βαθμό κρυσταλλικότητας 20-80%

Πίνακας 13.3 Αποτελέσματα της ανάλυσης Ozawa για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Θερμοκρασία (°C)	Εκθέτης Ozawa m	K*(T)
55	1,72972	0,00894
57	2,67609	0,05705
59	3,2337	0,39339
61	2,898	1,25366
63	2,7347	2,34097
65	2,22175	3,0774
67	1,51773	3,15147
69	1,35565	4,2281
71	0,88963	3,47933
73	0,5796	3,04037
75	0,40011	2,85253
77	0,31869	2,83787
79	0,28228	2,89961
81	0,26722	3,00769
83	0,262	3,14083
85	0,26069	3,28466
87	0,26273	3,44974
89	0,23134	3,41109

91	0,24306	3,654
93	0,20449	3,5255
95	0,20326	3,67131
97	0,20702	3,86416
99	0,21323	4,08513
101	0,22627	4,36821
103	0,19245	4,26826
105	0,19225	4,44819
107	0,19884	4,71142
109	0,2037	4,97672
111	0,21602	5,33729

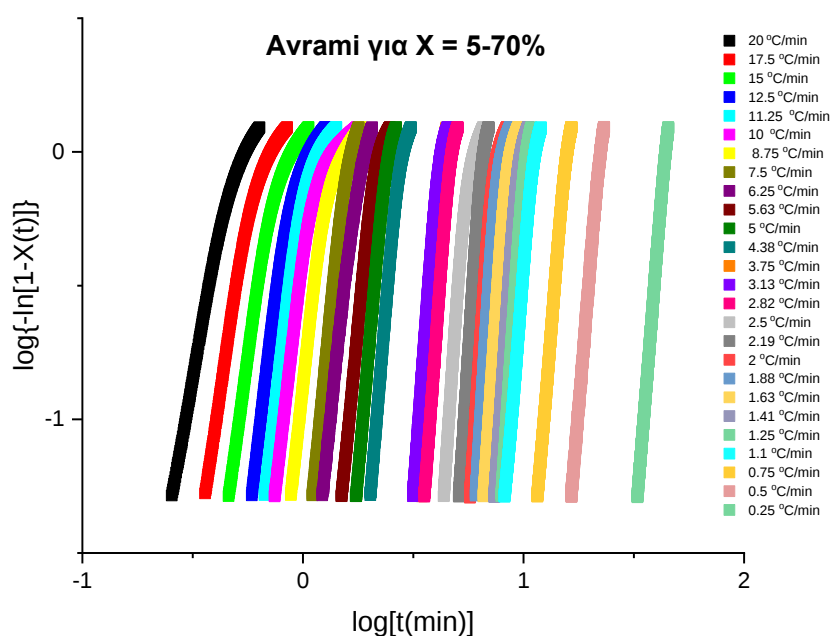


Σχήμα 13.3.1 Μεταβολή της σταθεράς ρυθμού κρυστάλλωσης Ozawa, $K^*(T)$, με τη θερμοκρασία για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από το τήγμα και την ύαλο

Η σταθερά ρυθμού κρυστάλλωσης Ozawa, $K^*(T)$, για συνδυασμένα δεδομένα μη ισόθερμης κρυστάλλωσης από το τήγμα και την ύαλο έχει την αναμενόμενη κωδωνοειδή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (Σχήμα 13.3.1). Η εξίσωση Ozawa φαίνεται όμως πως δεν περιγράφει τόσο ικανοποιητικά τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση. Για την περιγραφή της μεταβολής χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Gauss. Το μέγιστο του ρυθμού κρυστάλλωσης παρουσιάστηκε στους 131°C.

13.4 Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Το διάγραμμα Avrami φαίνεται στο Σχήμα 13.4 για κρυσταλλικότητα 5-70% και τα αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami συνοψίζονται στον Πίνακα 13.4.

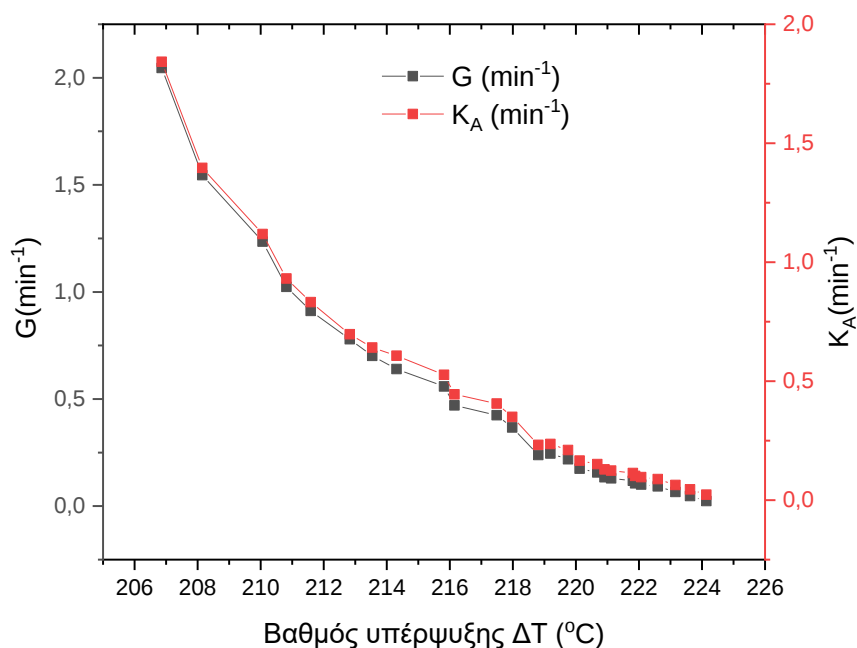


Σχήμα 13.4 Διάγραμμα Avrami για κρυσταλλικότητα 5-70% για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Πίνακας 13.4 Αποτελέσματα της ανάλυσης Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

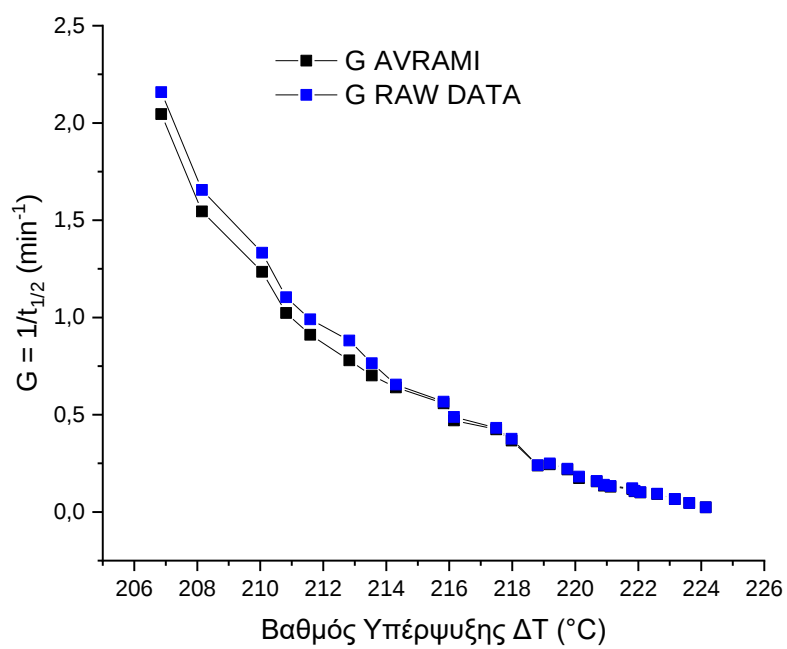
Ρυθμός ψύξης(°C/min)	n	$Z_t (\text{min}^{-n})$	$K_A (\text{min}^{-1})$	$T_{1/2} (\text{min})$	$G=1/t_{1/2} (\text{min}^{-1})$
20	3,49978	8,4844	1,8422	0,48886	2,04559
17,5	3,62034	3,34801	1,39622	0,64726	1,54498
15	3,68823	1,50935	1,11809	0,80978	1,2349
12,5	3,89212	0,75825	0,93137	0,9772	1,02333
11,25	4,05171	0,47528	0,83228	1,0976	0,91108
10	3,28478	0,30572	0,69713	1,283	0,77942
8,75	4,05359	0,16487	0,64102	1,42516	0,70168
7,5	6,84764	0,03265	0,60669	1,56238	0,64005
6,25	6,20558	0,01871	0,5267	1,78973	0,55874
5,63	6,60278	0,00476	0,44488	2,12643	0,47027
5	8,06073	6,93883E-4	0,40563	2,35569	0,4245
4,38	7,83472	2,68521E-4	0,35011	2,7257	0,36688
3,75	12,86701	6,83119E-9	0,23195	4,19022	0,23865
3,13	9,28802	1,48045E-6	0,2357	4,07859	0,24518
2,82	9,73431	2,60244E-7	0,21065	4,57174	0,21873

2,5	7,64528	1,10519E-6	0,1663	5,73187	0,17446
2,19	10,91402	1,15007E-9	0,15168	6,37499	0,15686
2	8,44325	3,1089E-8	0,12907	7,41834	0,1348
1,88	8,95863	7,65877E-9	0,12419	7,72959	0,12937
1,63	9,15212	2,26516E-9	0,11361	8,45644	0,11825
1,41	9,46007	4,19718E-10	0,10204	9,42751	0,10607
1,25	10,72802	1,349E-11	0,097	9,96314	0,10037
1,1	9,10414	2,59687E-10	0,08854	10,84911	0,09217
0,75	9,48424	4,4631E-12	0,06357	15,13483	0,06607
0,5	9,67937	8,90301E-14	0,04485	21,46997	0,04658
0,25	10,14287	2,15651E-17	0,02274	42,40877	0,02358



Σχήμα 13.4.1 Εξέλιξη της σταθεράς Avrami, K_A , και του αντίστροφου της ημιπεριόδου κρυστάλλωσης, G , συναρτήσει του βαθμού υπερψύξης, ΔT , για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

Στην Ανάλυση Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο για μικρότερο εύρος κρυσταλλικότητας παρατηρείται μια γραμμική σχέση για αρκετούς ρυθμούς καθώς επίσης και μεγάλη σύγκλιση στις παραμέτρους Avrami που καταδεικνύουν ότι το μοντέλο μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά.

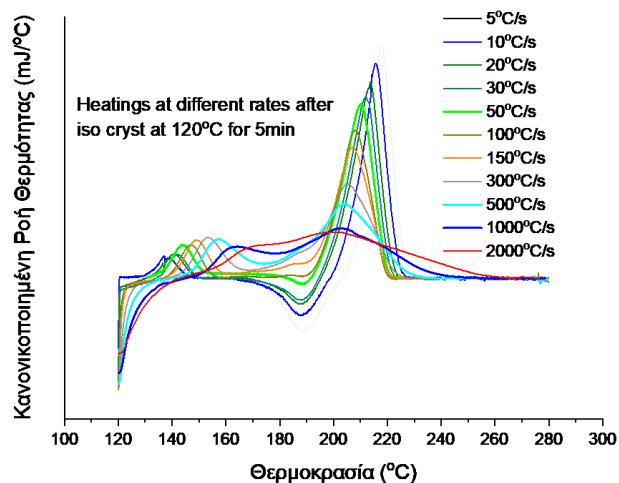


Σχήμα 13.4.2 Σύγκριση των ρυθμών κρυστάλλωσης που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα (RAW DATA) και εκείνων που υπολογίστηκαν από την εξίσωση Avrami (AVRAMI) για την μη ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT από την ύαλο

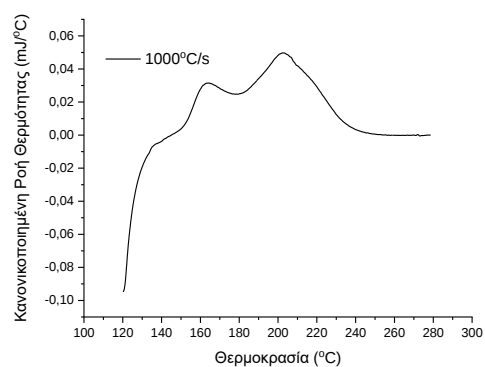
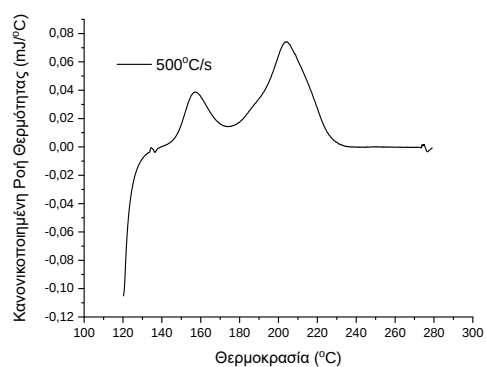
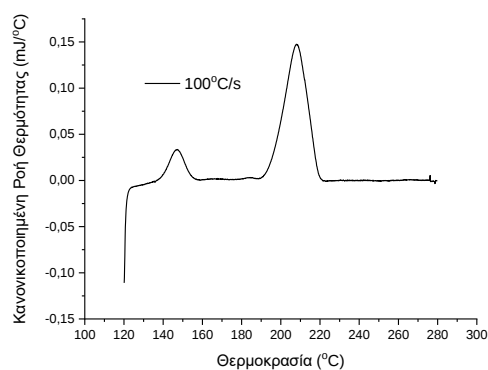
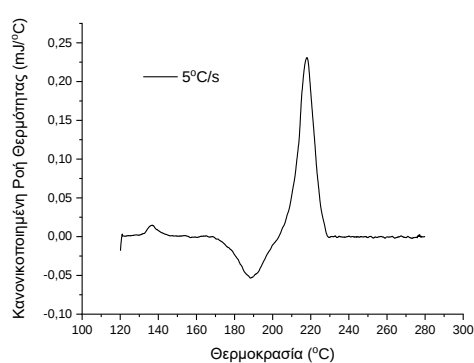
Κεφάλαιο 14° Τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT με χρήση FSC

14.1 Τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT

Για την ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT πραγματοποιούμε θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς και καταγράφουμε την τήξη.



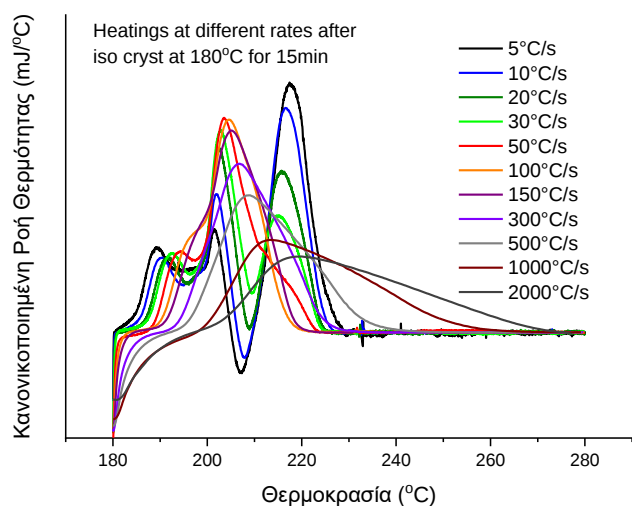
Σχήμα 14.1 Θερμόγραμμα FSC για την τήξη με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 120 °C.



Σχήμα 14.1.1 Θερμογράμματα FSC με μεγέθυνση για την τήξη σε διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 120 °C.

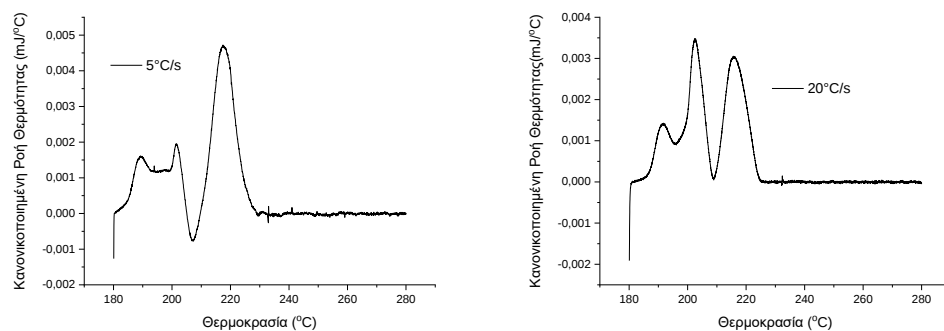
Για την τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 120 °C παρατηρούμε ότι σε αργούς ρυθμούς το υλικό λιώνει σε χαμηλή θερμοκρασία, εμφανίζεται μία εξώθερμη κορυφή και μετά προκύπτει η τελική κορυφή τήξης. Το μεγαλύτερο μέρος των κρυστάλλων που έχει σχηματιστεί στο ισόθερμο στάδιο λιώνει σε χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από τη θερμοκρασία τελικής τήξης, οπότε το υλικό ξανακρυσταλλώνεται και προκύπτει μία τελική τήξη σε μεγάλη θερμοκρασία, που αντιστοιχεί στην τήξη του τελειοποιημένου – σταθεροποιημένου υλικού.

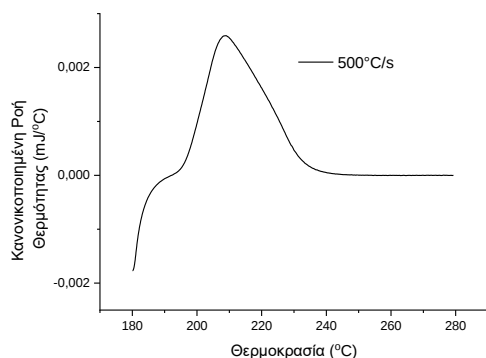
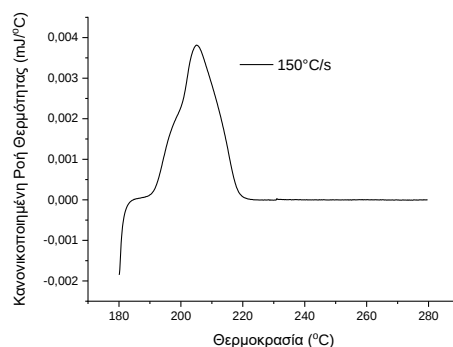
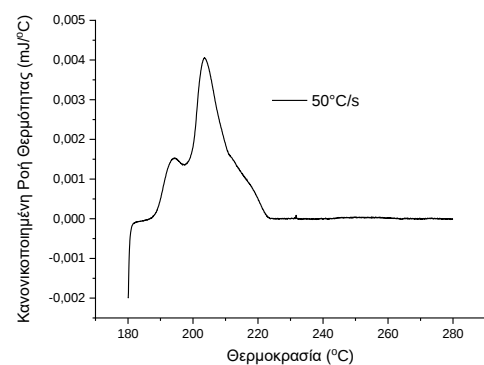
Όταν χρησιμοποιούμε γρήγορους ρυθμούς, η πρώτη κορυφή μετατοπίζεται σε μεγάλη θερμοκρασία, αυτό είναι σε ένα βαθμό τεχνητό (φαινόμενα superheating – υπέρβαση ορίων) και υπάρχει μείωση στην ένταση και στην θερμοκρασία της τελευταίας κορυφής (τήξη του ανακρυσταλλωμένου υλικού). Όταν δεν υπάρχει χρόνος, στους γρήγορους ρυθμούς, η δομή λιώνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία και δεν εμφανίζεται εξώθερμη κορυφή, η τήξη δηλαδή είναι πιο γρήγορη και προλαβαίνει την ανακρυστάλλωση. Η τελική τήξη πάει σε πιο υψηλές θερμοκρασίες και υπάρχουν υπερβάσεις (superheating). Το υλικό είναι μονωτής και δεν προλαβαίνει να μεταφερθεί η σωστά η θερμότητα.



Σχήμα 14.1.2

Θερμόγραμμα FSC για την τήξη με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 180 °C.



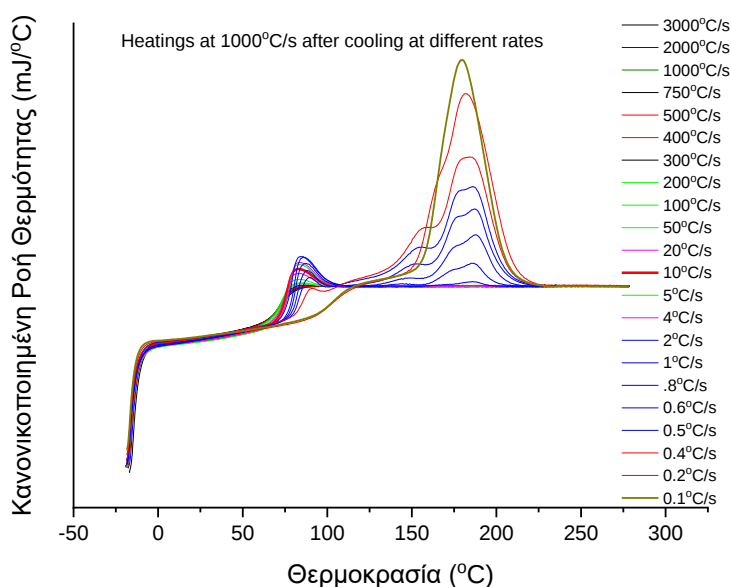


Σχήμα 14.1.3 Θερμογράμματα FSC με μεγέθυνση για την τήξη σε διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση του PPT στους 180 °C

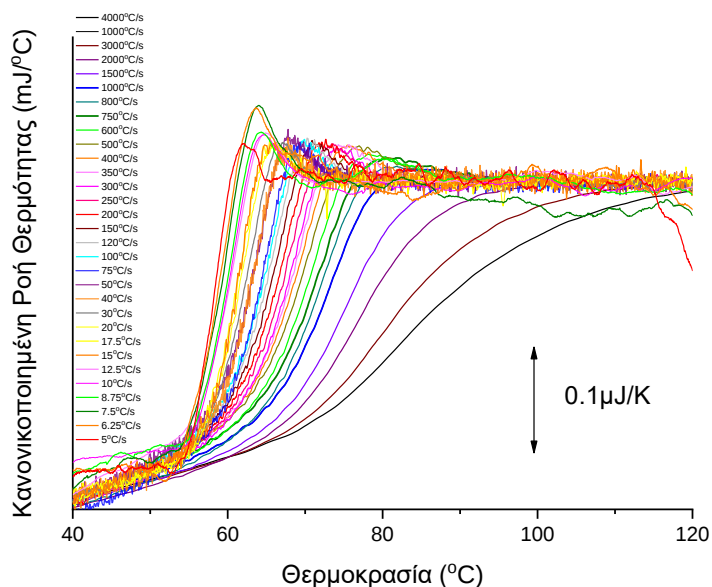
Για την τήξη μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση στους 180 °C απομονώσαμε κάποιους ρυθμούς και παρατηρήθηκε πως για ρυθμό 5 °C/s εμφανίζεται μία πρώτη κορυφή τήξης, στη συνέχεια σχηματίζεται μια δεύτερη κορυφή αλλά πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση και τελικά εμφανίζεται μια κορυφή τήξης των κρυστάλλων οι οποίοι αναδιοργανώθηκαν και τελειοποιήθηκαν. Παρατηρούμε λοιπόν 3 τήξεις και εμφανή ανακρυστάλλωση. Για ρυθμό 20 °C/s εξακολουθεί οριακά να εμφανίζεται η ανακρυστάλλωση, ενώ η μεσαία κορυφή γίνεται πιο έντονη και ατονεί η τελευταία κορυφή. Όλα τα φαινόμενα ερμηνεύονται με βάση το σχήμα στη λογική αρχική τήξη, ανακρυστάλλωση, τελική τήξη. Για ρυθμό 50 °C/s εμφανίζεται η πρώτη τήξη, και μια μεσαία κορυφή η οποία κυριαρχεί, ενώ η τελευταία κορυφή έχει χαθεί. Για ρυθμό 150 °C/s υπάρχει τάση να εμφανιστεί μία πρώτη κορυφή τήξης και στους 220 °C η τελική-μεσαία κορυφή έχει ολοκληρωθεί. Τέλος για ρυθμό 500 °C/s υπάρχει μια κορυφή με μια υπέρβαση (superheating στους 235 °C λόγω του μεγάλου ρυθμού θέρμανσης) και δεν εμφανίζεται ανακρυστάλλωση.

Κεφάλαιο 15° Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς με χρήση FSC

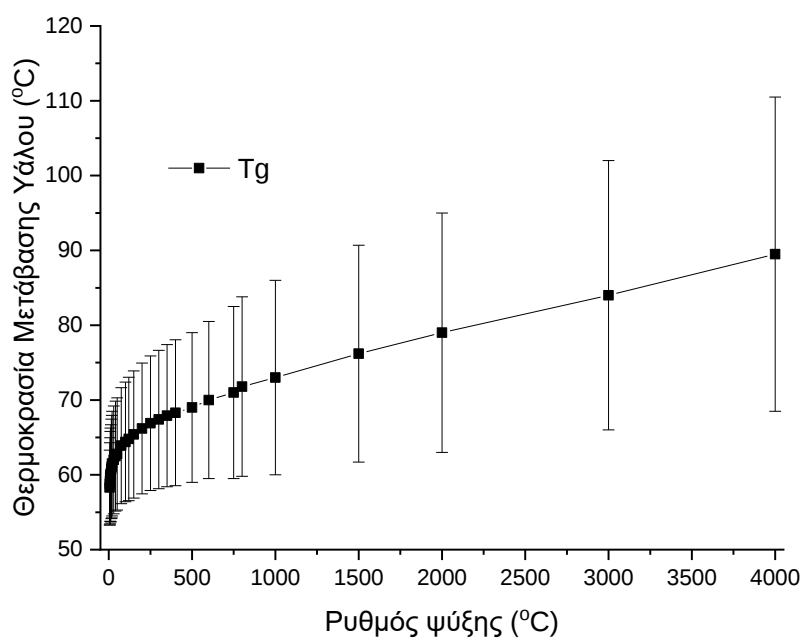
15.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς με χρήση FSC



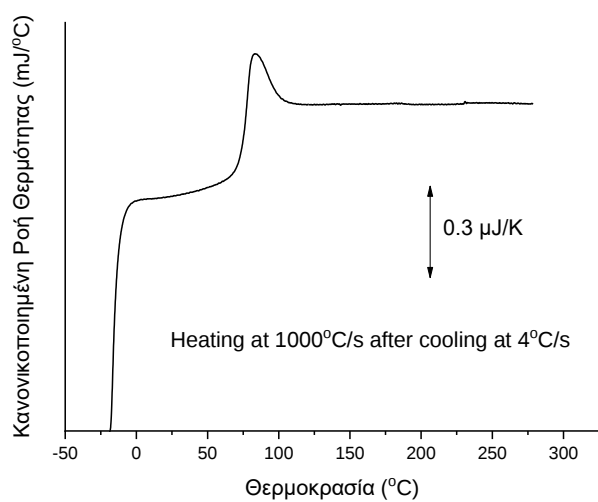
Σχήμα 15.1 Θερμόγραμμα FSC κατά την θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς



Σχήμα 15.1.1 Θερμόγραμμα FSC κατά την θέρμανση μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς με μεγέθυνση στη θερμοκρασία μετάβασης νάλου (T_g)



Σχήμα 15.1.2 Εκθετική αύξηση θερμοκρασίας μετάβασης υάλου (T_g) σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης (°C)



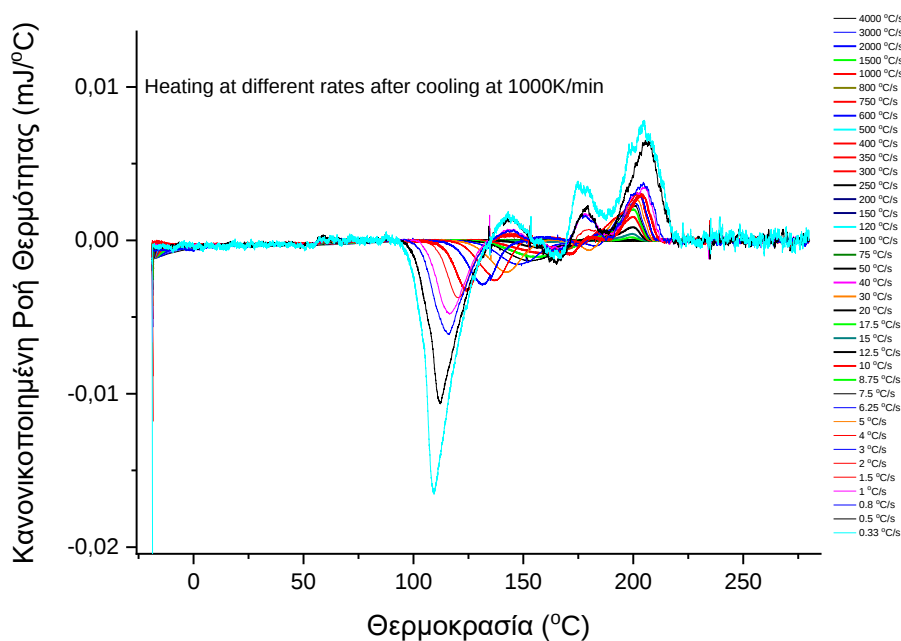
Σχήμα 15.1.3 Θερμόγραμμα του ελάχιστου ρυθμού ψύξης που δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί

Πραγματοποιήθηκαν θερμάνσεις μετά από ψύξη με διαφορετικούς ρυθμούς και παρατηρήθηκε πως το υλικό αρχίζει να κρυσταλλώνεται με ψύξη για ρυθμούς κάτω από 4°C/s . Εμφανίζεται μια κορυφή πάνω στη μετάβαση υάλου η οποία οφείλεται στην ενθαλπική χαλάρωση, η οποία είναι τακτοποίηση της άμορφης φάσης αλλά όχι κρυστάλλωση. Όσο πιο αργά γίνεται η ψύξη τόσο πιο έντονα υπάρχει αυτό το φαινόμενο. Η ενθαλπική χαλάρωση χρειάζεται χρόνο (χαλαρώνει το υλικό και υπάρχει πιο σταθερή κατάσταση). Στην επόμενη θέρμανση για να μεταβεί στην ισορροπία, γίνεται απορρόφηση ενέργειας για να ξαναπάει στην ενεργειακή κατάσταση που ήταν πριν, δηλαδή πάνω από το T_g . Αυτό φαίνεται ως ενθαλπική χαλάρωση και η επαναφορά στη χαλαρωμένη μορφή απαιτεί ενέργεια. Τέλος όταν χρησιμοποιούμε πιο αργούς ρυθμούς το υλικό κρυσταλλώνεται σε πιο μεγάλη θερμοκρασία και εμφανίζεται πιο έντονη κορυφή.

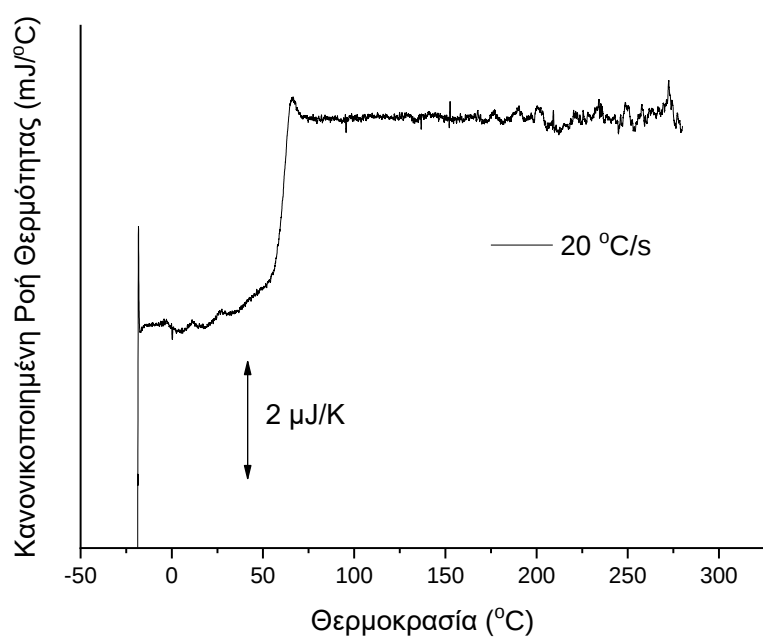
Κεφάλαιο 16° Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ψύξη με χρήση FSC

16.1 Μελέτη της κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση με διαφορετικούς ρυθμούς μετά από ψύξη με χρήση FSC

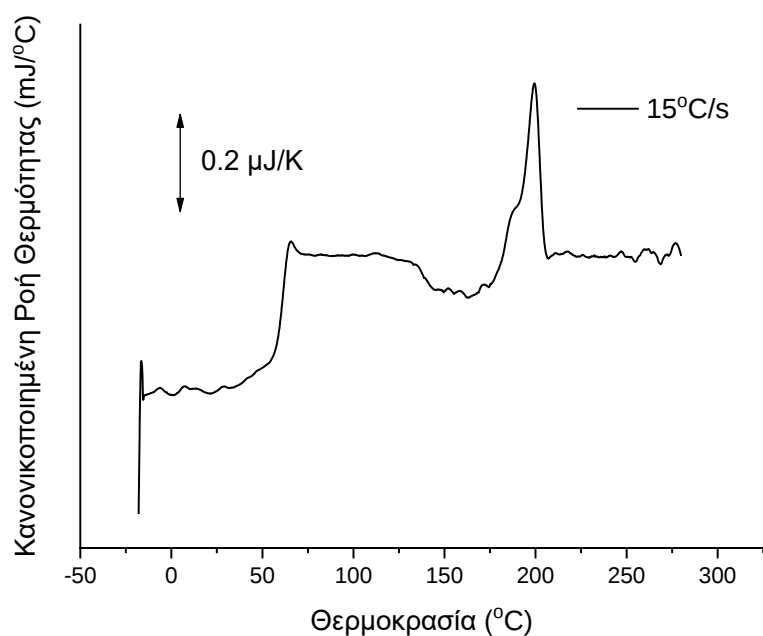
Η θέρμανση του PPT από την ύαλο μελετήθηκε και μέσω FSC, όπου με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, η θερμοκρασία κορυφής ψυχρής κρυστάλλωσης, Tcc, μετακινείται προς υψηλότερες θερμοκρασίες.



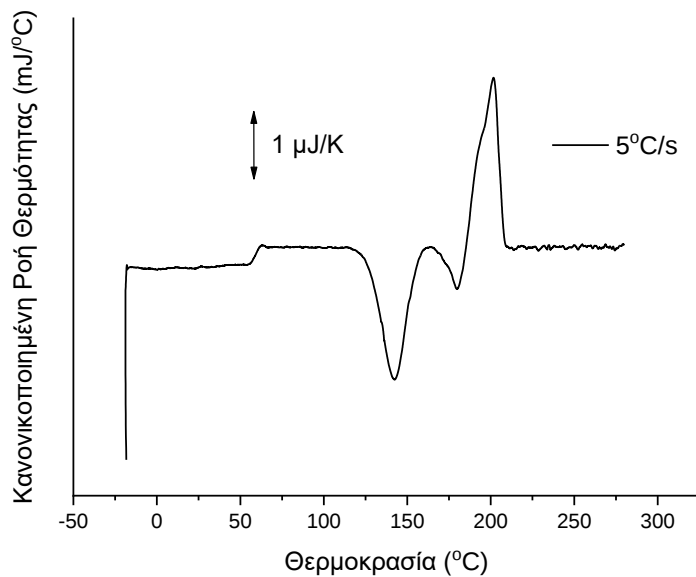
Σχήμα 16.1 Θερμόγραμμα FSC κατά την θέρμανση από την ύαλο με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μετά από quenching με 1000 °C/s



Σχήμα 16.1.1 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα FSC από την ύαλο για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας



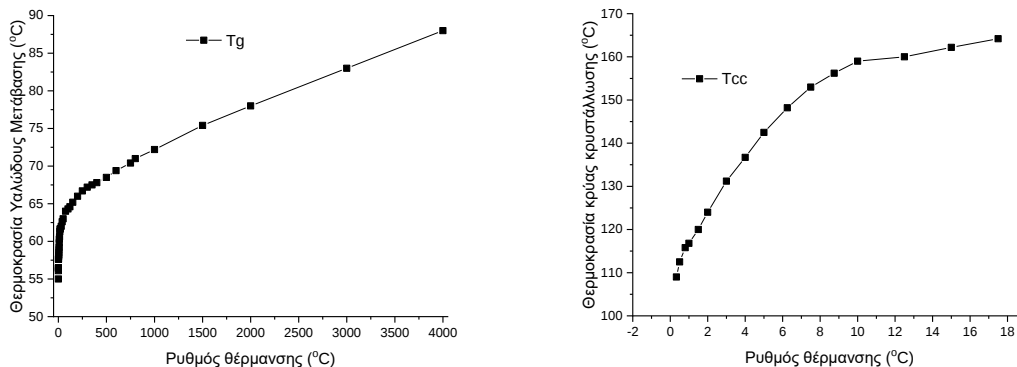
Σχήμα 16.1.2 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα FSC από την ύαλο για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας



Σχήμα 16.1.3 Μεγέθυνση στα θερμογράμματα FSC από την ύαλο για τη μελέτη της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης του PPT συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στην κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση του PPT μετά από ψύξη παρατηρήθηκε ότι το υλικό αρχίζει να κρυσταλλώνεται για ρυθμούς κάτω από τους 20 °C/s, ενώ για ρυθμό 5 °C/s εμφανίζεται έντονη κρυστάλλωση και υπάρχει έντονη κορυφή τήξης, ενώ παρατηρείται ελάχιστα το Tg σε σχέση με τους πιο αργούς ρυθμούς. Τέλος όταν χρησιμοποιείται αργή θέρμανση εμφανίζονται πολλαπλές κορυφές τήξης.

Στη θέρμανση μετά από quenching δεν πραγματοποιείται τέλεια το φαινόμενο. Το PPT είναι γρήγορο οπότε δεν λαμβάνουμε άμορφο υλικό. Άρα στο standard DSC η κρυστάλλωσή του ξεκινάει επειδή υπάρχουν και πυρήνες και κάποιοι αρχικοί κρύσταλλοι. Στην περίπτωση του FSC δεν σχηματίζονται κρύσταλλοι (1000°C/s) και πιθανότατα δεν σχηματίζονται και πυρήνες. Αυτό φαίνεται διότι σε έναν σχετικά αργό ρυθμό 20 °C/s δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί.



Σχήμα 16.1.4 Εκθετική αύξηση θερμοκρασίας μετάβασης υάλου (Tg) και θερμοκρασία κρυστάλλωσης (Tcc) σε σχέση με τον ρυθμό θέρμανσης (°C)

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δυνατότητα αξιοποίησης του πολυεστέρα PPT. Η 1,3 προπανοδιόλη, το δεύτερο μονομερές για τη σύνθεση του PPT παράγεται με βιοτεχνολογικές διεργασίες. Μελετήθηκε αναλυτικά ως προς τη θερμική του συμπεριφορά, θερμικές μεταβάσεις, κρυστάλλωση και τήξη τόσο από το τήγμα όσο και από την άμορφη υαλώδη κατάσταση. Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς έγινε με συμβατικό DSC αλλά και κάποια πειράματα με χρήση της νέας τεχνικής της θερμιδομετρίας ταχείας σάρωσης FSC. Μετά από διεξοδική πειραματική μελέτη της κρυστάλλωσης και της τήξης, με δεδομένη την ύπαρξη μεγάλου όγκου δεδομένων, έγινε αξιολόγηση ουσιαστικά της αξιοπιστίας (validation test) των διαφόρων μαθηματικών προτύπων και μεθόδων που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μαθηματική ανάλυση της κινητικής της κρυστάλλωσης των πολυμερών.

Αρχικά το PPT κατά την ισόθερμη κρυστάλλωση παρουσίασε συμπεριφορά πολλαπλής τήξης, που οφείλεται στην αλληλουχία αρχικής τήξης – ανακρυστάλλωσης - τελικής τήξης που παρουσιάζουν αρκετοί πολυεστέρες και η θερμοκρασία τήξης ισορροπίας, T_m^0 , βρέθηκε ίση με 281,6 °C. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, δηλαδή για μεγαλύτερο βαθμό υπέρψυξης, η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι μεγαλύτερη. Τα κινητικά μοντέλα Avrami – Tobin για την ισόθερμη κρυστάλλωση και Avrami για τη μη ισόθερμη κρυστάλλωση περιγράφουν ικανοποιητικά το φαινόμενο. Το κινητικό μοντέλο Ozawa δεν περιγράφει τόσο ικανοποιητικά τη διεργασία της μη ισόθερμης κρυστάλλωσης. Η ενέργεια ενεργοποίησης τη μη ισόθερμης κρυστάλλωσης υπολογίστηκε με τη μέθοδο ισομετατροπής Friedman και βρέθηκε να κυμαίνεται από -210 έως -100 kJ/mol. Η τήξη του PPT μετά από ισόθερμη κρυστάλλωση, μελετήθηκε και με FSC και παρατηρήθηκε ότι για γρήγορους ρυθμούς μπορούν να προληφθούν τα φαινόμενα της ανακρυστάλλωσης. Κατά τη ψύξη το PPT μπορεί να κρυσταλλωθεί μόνο για ρυθμούς πιο αργούς από 4°C/s. Κατά τη θέρμανση του άμορφου PPT μπορεί να γίνει κρυστάλλωση για ρυθμούς πιο αργούς από 20 °C/s.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «Polymeric materials for targeted delivery of bioactive agents and drugs», Sachinkumar V. Patil, Shitalkumar S. Patil, in Fundamental Biomaterials: Polymers, 2018
2. «Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality.», Mülhaupt R, Macromol Chem Phys. 2013
3. «2,5-Furandicarboxylic Acid: An Intriguing Precursor for Monomer and Polymer Synthesis.», Marshall A, Jiang B, Gauvin RM, Thomas CM., Molecules. 2022
4. «Bio-based plastics: status, challenges and trends.», Storz H., Landbauforsch Volkenrode. 2014
5. «Πετροχημικά», Βικιπαίδεια
6. «Τι είναι η κυκλική οικονομία», DSSmith
7. «Κυκλική οικονομία: χρησιμοποίησε το ξανά», Θέματα-Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο
8. «Πράσινη χημεία και εφαρμογές της», Λυμπερίου Κωνσταντίνος – Σπυρίδων – Τζελέπης Χρυσοβαλάντης – Νικόλαος
9. «Green Chemistry: Principles and Practice», Paul Anastas and Nicolas Eghbali, Royal Society of Chemistry
10. «Βιομάζα», Βικιπαίδεια
11. «Biorefinery: Integrated Sustainable Processes for Biomass Conversion to Biomaterials, Biofuels, and Fertilizers», Juan-Rodrigo Bastidas-Oyanedel, Jens Ejbye Schmidt
12. «Bioplastics – An Eco-friendly Alternative to Petrochemical Plastics», M. Selvamurugan Muthusamy and Sivakumar Pramasivam, Department of Environmental Science, Agricultural College and Research Institute, Tamil Nadu Agricultural University
13. «What are bioplastics? Material types, terminology, and labels – an introduction», European bioplastics
14. «Sustainable polymers from biomass: Bridging chemistry with materials and processing», Wang Z, Ganewatta MS, Tang C., Prog Polym Sci. 2020
15. «Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces.», Thomas, Sabu, Grohens, Yves, Jyotishkumar P., John Wiley & Sons
16. «Exploring Next-Generation Engineering Bioplastics: Poly(alkylene furanoate)/Poly(alkylene terephthalate) (PAF/PAT) Blends.», Pouloupoulou N, Kasmi N, Siampani M, Terzopoulou ZN, Bikiaris DN, Achilias DS, et al., Polymers. 2019
17. «Σύνθεση ακόρεστου πολυεστέρα βάσεως φουμαρικού οξέος και μελέτη αντιπυρικών ιδιοτήτων», Ηλίας Ευάγγελος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών
18. «Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις.», Αχιλιάς Δ, 2016

19. «ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ», Γ. Καραγιαννίδη, Ειρ. Σιδερίδου, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2006
20. «Ε. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ», Γ. Καραγιαννίδη, Ειρ. Σιδερίδου, Δ. Αχιλία, Δ. Μπικιάρη. Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη 2009
21. «Πολυεστέρας», Βικιπαίδεια
22. «Τερεφθαλικό οξύ», Βικιπαίδεια
23. «Σύνθεση Και Μελέτη Ιδιοτήτων Νέων Φουρανοϊκών Πολυεστέρων», Τσανακτσήs, Β. Γ., Α.Π.Θ., 2018
24. «Glass Formation in Polymers: Introduction», A.H. Windle
25. «Μεταπτώσεις Πολυμερών», Αχιλίας, Δ. Κεφάλαιο 7, 2015.
26. «Thermal analysis/Temperature-Modulated Techniques», J OHill, La Trobe University, Wodonga, VIC, Australia
27. «Differential Scanning Calorimetry», Polymer Science Learning Center
28. «Practical aspects of the Flash DSC 1: Sample preparation for measurements of polymers», Jürgen E.K. Schawe, ETH Zurich
29. «Flash DSC 2+ STARe System Innovative Technology Versatile Modularity Swiss Quality, Flash Differential Scanning Calorimetry, Gain New Insight into Materials», Mettler Toledo, Thermal Analysis Excellence
30. «Nonisothermal melt-crystallization kinetics for three linear aromatic polyesters», Pitt Supaphol*, Nujalee Dangseeyun, Phornphon Srimoan, Manit Nithitanakul, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Phyathai Road, Pathumwan, Bangkok 10330, Thailand
31. «Analysis of non-isothermal crystallization during cooling and reorganization during heating of isotactic polypropylene by fast scanning DSC», Jürgen E.K. Schawe
32. «Nonisothermal crystallization kinetics and spherulite morphology of poly(trimethylene terephthalate)», Mei-Ling Xue, Jing Sheng, Yong-Liang Yu, Hoe H Chuah
33. «In situ study of structure development in poly(trimethylene terephthalate) fibers during stretching by simultaneous synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering», J. Wu, J.M. Schultz, J.M. Samon, A.B. Pangelinan, H.H. Chuah
34. «Neopentyl glycol containing poly(propylene terephthalate)s: structure-properties relationships», M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari
35. «Studies on Monomer Sequences in Polyesters Having Asymmetric Monomers», Masao Murano, Katata Research Institute, Toyobo Company Ltd. Katata, Otsu, Japan.
36. «Neopentyl glycol containing poly(propylene azelate)s: Synthesis and thermal properties», M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari

37. «Synthesis of the bio-based polyester poly(propylene 2,5-furan dicarboxylate). Comparison of thermal behavior and solid state structure with its terephthalate and naphthalate homologues», George Z. Papageorgiou, Dimitrios G. Papageorgiou, Vasilios Tsanaktis, Dimitrios N. Bikiaris, Chemistry Department, University of Ioannina, Laboratory of Polymer Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki
38. «Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites», George Z. Papageorgiou, Dimitris S. Achilias, Dimitris N. Bikiaris, George P. Karayannidis, Laboratory of Organic Chemical Technology, Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki
39. «Characterisation of crystallization and melting in thermoplastic polymers using chip calorimetry», Joseph Jack Marsh, University of Birmingham
40. «Production of bio-based 2,5 furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties.», Papageorgiou GZ, Papageorgiou DG, Terzopoulou Z, Bikiaris DN., Eur Polym J. 2016
41. «Molecular mobility investigation of the biobased Poly(ethylene vanillate) and Poly(propylene vanillate).», Xanthopoulou E, Klonos PA, Zamboulis A, Terzopoulou Z, Kyritsis A, Pissis P, et al., Polymer. 2021 Oct
42. «On the bio-based furanic polyesters: Synthesis and thermal behavior study of poly(octylene furanoate) using fast and temperature modulated scanning calorimetry.», Papageorgiou GZ, Guigo N, Tsanaktis V, Papageorgiou DG, Exarhopoulos S, Sbirrazzuoli N, et al., Eur Polym 2015
43. «Synthesis, properties and thermal behavior of poly(decylene-2,5-furanoate): A biobased polyester from 2,5-furan dicarboxylic acid.», Tsanaktis V, Bikiaris DN, Guigo N, Exarhopoulos S, Papageorgiou DG, Sbirrazzuoli N, et al., RSC Adv. 2015
44. «Crystallization and melting of propylene-ethylene random copolymers. Homogeneous nucleation and β -nucleating agents.», Papageorgiou D, Papageorgiou G, Bikiaris D, Chrissafis K., Eur Polym J. 2013
45. «Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene.», Hoffman JD, Weeks JJ., J Res Natl Bur Stand Sect Phys Chem. 1962
46. «Ανάπτυξη πρότυπης τεχνικοοικονομικής μελέτης και μοντέλου αξιολόγησης επένδυσης για μονάδες αξιοποίησης οργανικών υπολειμμάτων βιομηχανιών χυμοποίησης εσπεριδοειδών», Μαργαρίτα Πετρολιάκη, Χημικός Μηχανικός, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
47. «Crystallization, recrystallization, and melting of polymer crystals on heating and cooling examined with fast scanning calorimetry.», Furushima Y, Schick C, Toda A., Polym Cryst. 2018

48. «Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(propylene terephthalate)», Dimitris S. Achilias, George Z. Papageorgiou, George P. Karayannidis, Aristotle University of Thessaloniki, Laboratory of Organic Chemical Technology, Department of Chemistry, 2004
49. «Towards increased sustainability for aromatic polyesters.», Pouloupoulou N, Sbirrazzuoli N, Guigo N, Nikolaidis GN, Papageorgiou DG, Bikiaris D, et al., *Polymer*. 2021
50. «Furan-based polyesters from renewable resources: Crystallization and thermal degradation behavior of poly(hexamethylene 2,5-furan-dicarboxylate).», Papageorgiou GZ, Tsanaktsis V, Papageorgiou DG, Chrissafis K, Exarhopoulos S, Bikiaris DN., *Eur Polym J*. 2015
51. «Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone).», Cebe P, Hong SD., *Polymer (Guildf)*. 1986
52. «Miscibility and Crystallization in Crystalline/Crystalline Blends of Poly(Butylene Succinate)/Poly(Ethylene Oxide)», Qiu, Z. Ikehara, T. Nishi, T. *Polymer* 2003
53. «Isothermal Crystallization Kinetics of Polymers», Müller, A. J. Michell, R. M. Lorenzo, A. T., *Polym. Morphol. Princ. Charact. Process*. 2016
54. «Spherulite», Wikipedia (polymer physics)
55. «Crystallization, Recrystallization, and Melting of Polymer Crystals on Heating and Cooling Examined with Fast Scanning Calorimetry», Furushima, Y. Schick, C. Toda, A. *Polym. Cryst*. 2018
56. «Crystallization of polymers», Wikipedia
57. «Thermal Analysis of Plastics», Ehrenstein, G. W. Riedel, G. Trawiel, P. Publishers, H., Ed. 2004
58. «Sustainable Thermoplastics from Renewable Resources: Thermal Behavior of Poly(1,4-Cyclohexane Dimethylene 2,5-Furandicarboxylate)», Kasmi, N. Pouloupoulou, N. Terzopoulou, Z. Papageorgiou, D. G. Bikiaris, D. N. Papageorgiou, G. Z.. *Eur. Polym*. 2019
59. «Evaluation of Polyesters from Renewable Resources as Alternatives to the Current Fossil-Based Polymers, Phase Transitions of Poly(Butylene 2,5-Furan-Dicarboxylate)», Papageorgiou, G. Z. Tsanaktsis, V. Papageorgiou, D. G. Exarhopoulos, S. Papageorgiou, M. Bikiaris, D. N., *Polymer* 2014
60. «Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces», Thomas, Sabu Grohens, Yves Jyotishkumar, P. John Wiley & Sons, 2015
61. «NMR», Wikipedia, Nuclear Magnetic resonance
62. «2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) & πολυ (2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός αιθυλενεστερας) (PEF) από ανανεώσιμους πόρους», Τόλιου Η., Πτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων: Τμήμα Χημείας. 2021

63. «Non-isothermal crystallization of polymers», Di Lorenzo ML, Silvestre C., Vol. 24, Progress in Polymer Science (Oxford). 1999
64. «Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters», Guigo N, Forestier E, Sbirrazzuoli N., Springer International Publishing, 2019
65. «Poly(alkylene terephthalate)s: From current developments in synthetic strategies towards applications», Lobke DeVos, Babs Van de Voorde, Lenny Van Daele, Peter Dubruel, Sandra Van Vlierberghe, European Polymer Journal, 2021